

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Yves MOLLIER

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

2^e THÈSE :

Propositions données par la Faculté :

SÉLECTIVITÉ EN MATIÈRE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

Soutenues le 4 Juin 1957

JURY :

M. LOZACH, Doyen, Professeur

Président

MM. NORMANT, Professeur à la Sorbonne.

GRAFF, Maître de Conférences

ROMANET, Maître de Conférences ..

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Yves MOLLIER

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

2^e THÈSE :

Propositions données par la Faculté :

SÉLECTIVITÉ EN MATIÈRE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

Soutenues le 4 Juin 1957

JURY :

M. LOZAC'H, Doyen, Professeur

Président

MM. NORMANT, Professeur à la Sorbonne.

GRAFF, Maître de Conférences

ROMANET, Maître de Conférences ...

} *Examineurs*



PERSONNEL ENSEIGNANT

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

MM. LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie).
DANGEARD	Professeur (Géologie).
SCHERER	Professeur (Physique générale).
APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégral).
PAILLOUX	Professeur (Mécanique rationnelle).
JACQUET	Professeur (Microbiologie).
BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie).
COLOMBANI	Professeur (Physique).
PITOT	Professeur (Botanique).
M ^{me} WALTER-LÉVY	Professeur (Chimie).
MM. CAMPBELL	Professeur (Mathématiques).
LE ROUX	Professeur sans chaire (Physique).
REY	Professeur sans chaire (Zoologie).
BACHELET	Professeur sans chaire (Chimie).
VIALLE	Maitre de Conférences (Chimie).
COJAN	Maitre de Conférences (Physique).
SCHNELL	Maitre de Conférences (Botanique).
GRAFF	Maitre de Conférences (Chimie).
ROMANET	Maitre de Conférences (Chimie).
MALLIAVIN	Maitre de Conférences (Mathématiques).
PHAM	Maitre de Conférences (Mathématiques).
MONIER	Maitre de Conférences (Minéralogie).
FAUCHERRE	Chargé d'enseignement (Chimie).
M ^{me} LE ROUX	Maitre de Conférences-adjoint (Zoologie).
M ^{me} R. CHAUVENET	Chef de Travaux (Chimie).
MM. MESLIN	Chef de Travaux (Botanique).
PAREYN	Chef de Travaux (Géologie).
MABBOUX-STROMBERG	Chef de Travaux (Physique).
LEGRAND	Chef de Travaux (Chimie).
SAUDRAY	Chef de Travaux (Zoologie).
AVAN	Chef de Travaux (Physique).
MOLLIER	Chef de Travaux (Chimie).
THUILLIER	Chef de Travaux délégué (Chimie).
Mlle BIGEON	Chef de Travaux déléguée (Physique).
Mlle THIEULIN	Assistante (Chimie).
M. MARIE	Assistant (Physique).
M ^{me} GHINEA	Assistante (Mathématiques).
MM. DOGUET	Assistant (Botanique).
HAMELIN	Assistant (Physique).
BOULLARD	Assistant (Botanique).
M ^{me} STEEG	Assistante (Microbiologie).
Mlle LEMAITRE	Assistante (Géologie).
M ^{me} BAUDUIN	Assistante (Zoologie).
MM. SAUSSEY	Assistant (Zoologie).
MILLIARD	Assistant (Physique).
DORÉ	Assistant (Géologie).
QUINIOU	Assistant délégué (Chimie).
M ^{me} RAOUL	Assistante déléguée (Chimie).
M ^{me} BRASELITEN	Assistante (Chimie).
MM. BRAILLON	Assistant délégué (Chimie).
MONNAYE	Assistant délégué (Microbiologie).
M. R. CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I. — Préparation de quelques dithiole-thiones ...	14
CHAPITRE II. — Sulfuration de phénols et d'éthers phénoliques o-allylés.	
PREMIÈRE PARTIE. — Etude de l'action du soufre sur des phénols substitués en ortho par un groupement allyle ou méthyl-2 allyle	28
DEUXIÈME PARTIE. — Etude de l'action du soufre sur des éthers phénoliques substitués en ortho par un groupement allyle ou méthyl-2 allyle	37
CHAPITRE III. — Etude de quelques propriétés des dithiole-thiones.	
PREMIÈRE PARTIE. — Condensation des dithiole-thiones sur les méthylènes actifs	53
DEUXIÈME PARTIE. — Dérivés d'addition des dithiole-thiones avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle	67
CONCLUSIONS	71
BIBLIOGRAPHIE	73

INTRODUCTION

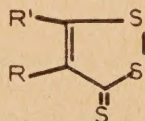
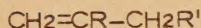
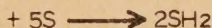
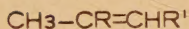
OBTENTION DES DITHIOLE-THIONES

L'action du soufre sur les composés organiques et particulièrement sur les composés éthyléniques a fait l'objet depuis longtemps de travaux divers.

La réaction de sulfuration se fait en général à des températures supérieures à 160° et donne naissance à des mélanges complexes d'où il est difficile d'isoler des produits bien déterminés. On connaît la formation des dérivés du thiophène à partir de substances non saturées, tel que le styrolène qui donne naissance à un mélange de diphényl-2,5 et 2,4 thiophène (6). De même l'hexène et l'octène donneraient des réactions semblables (19).

Plus récemment, Gaudin et Pottier (56) puis Gaudin et Lozac'h (57,58) ; Böttcher et Lüttringhaus (60,63) ; Voronkov et ses collaborateurs (61, 64, 65, 70) ont découvert la formation de dithiole-1,2 thiones-3 dans la sulfuration de dérivés du propène à des températures voisines de 200°.

Ces réactions peuvent ainsi être représentées :



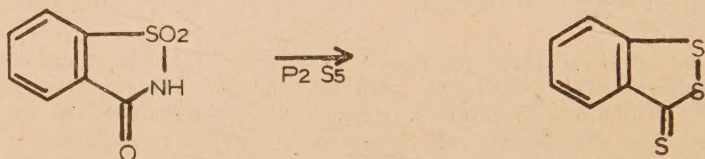
Cette découverte permet d'interpréter correctement des résultats beaucoup plus anciens mais très incomplets obtenus par sulfuration de divers composés tel que l'aldéhyde isovalérianique (3) ou le méthyl-2 butène (62). De même Manseau (22) aurait isolé en 1922 un bisulfure d'anéthole par action du soufre sur l'anéthole. Il paraît assez vraisemblable que ces auteurs ont obtenu des dithiole-1,2 thiones-3, mais sans établir leur formule exacte.

Le mécanisme de la réaction de sulfuration n'est pas complètement élucidé. Il est possible qu'il se forme en début de réaction des

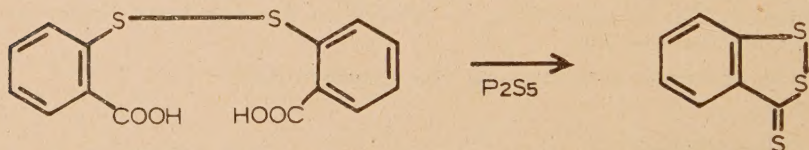
polysulfures. Ces produits sont signalés par Farmer et Shipley (53, 55) dans l'action du soufre sur les composés éthyléniques à une température inférieure à 150°. Ces polysulfures se transformeraient vers 200° en dithiole-thiones. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par le travail de Lüttringhaus, König et Böttcher (63) qui ont obtenu des dithiole-thiones par chauffage vers 220° de polysulfures. Selon Voronkov (70) il se formerait d'abord un mercaptan qui se transformerait peu à peu en thio-aldéhyde, dithioacide puis dithiole-thione. Plus récemment Schmitt et Suquet (109) ont repris cette dernière hypothèse pour expliquer le mécanisme de la sulfuration de l'anéthole.

La sulfuration de chaînes hydrocarbonées a le plus souvent été appliquée à des dérivés de substitution du propène. Cependant, dans certains cas des dérivés de substitution du propane, tel que le cumène et le p-cymène (99) ou du propyne comme les phényl et p-méthoxyphényl-1 propyne (94) ont par sulfuration donné des dithiole-thiones.

La première dithiole-1,2 thione-3 qui a été décrite de façon satisfaisante est la benzo-dithiole-1,2 thione-3 obtenue par A. Manessier (17) en faisant agir le pentasulfure de phosphore sur la saccharine :

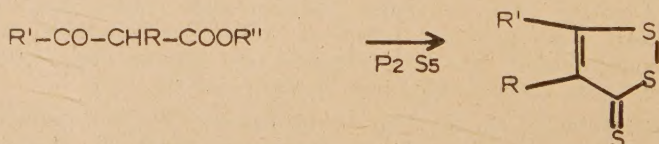


Ce même composé fut ensuite obtenu par Fowkes et McClelland (43) en chauffant le disulfure de bis (carboxy-2 phényle) avec du pentasulfure de phosphore :



Nous avons repris l'étude de cette réaction et nous avons déjà signalé nos résultats dans le cas des naphto-dithiole-thiones.

Parmi les méthodes plus récentes appliquées à la synthèse des dithiole-1,2 thiones-3, il faut faire particulièrement mention de l'action du pentasulfure de phosphore sur les esters β -cétoniques suivant la réaction générale :



Cette méthode a été employée simultanément par Legrand et Lozac'h (90), Lüttringhaus et Schmitt (81, 82) ; Teste (91, 98) l'a étendue à la série du thiophène. De même les cétones et certains alcools traités par du pentasulfure de phosphore dans des conditions analogues permettent d'obtenir des dithiole-thiones (83, 100, 104, 111).

Ce domaine s'est révélé particulièrement intéressant par la variété des composés obtenus en général avec un bon rendement.

En utilisant ces divers procédés de synthèse un grand nombre de dithiole-thiones ont été préparées au cours de ces dernières années.

Dithiole-thiones comportant des substituants :

- aliphatiques (63, 84, 85, 86, 95, 101, 104, 111).
- aromatiques (60, 63, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 87, 94, 95, 99, 101, 102, 111).
- hétérocycliques, tel que thiophénique (87, 91, 98, 103, 104).
furannique (87).
pyridinique (101).

Dithiole-thiones à noyaux condensés :

- homocycliques (60, 76, 88, 95, 105).
- hétérocycliques (106).

Propriétés des dithiole-thiones.

Ces composés se présentent en général sous forme de cristaux dont la couleur varie de l'orange au rouge foncé, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole, plus solubles dans l'acétone et le benzène.

Dérivés d'addition. — Par addition d'une solution benzénique ou acétonique de dithiole-thione à une solution dans le même solvant d'un halogénure métallique, en général de métaux lourds (cadmium, zinc, bismuth, antimoine, mercure, or, argent, platine) divers auteurs (59, 60, 70, 72, 92) ont séparé un dérivé d'addition qui répond à la formule générale :



ou X_nM est un halogénure métallique. Le tétrachlorure d'étain se singularise en donnant un dérivé :



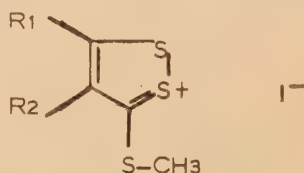
Ces dérivés d'addition sont très peu solubles dans la plupart des solvants organiques et se décomposent par chauffage, aussi la détermination de leur point de fusion est assez aléatoire.

On a également signalé (59), la formation de dérivés d'addition avec les halogènes ; chlore, brome et iode de formule générale :

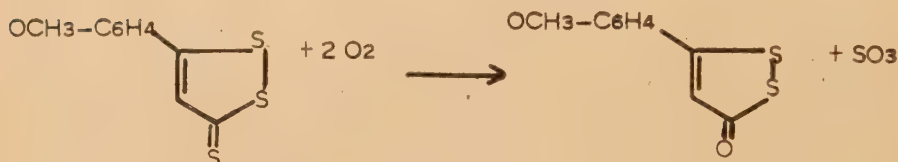


De même Böttcher et Lüttringhaus (60, 77, 96) ont préparé des dérivés d'addition des dithiole-thiones avec le sulfate de méthyle, le

bromure et l'iodure de méthyle. Ces auteurs attribuent à ces composés la structure d'un iodure de méthylthio-dithiolilium, dénomination que nous adopterons par la suite.



Oxydation. — L'oxydation permanganique des dithiole-thiones se fait en deux stades. Gaudin et Lozac'h (57) ont ainsi montré qu'en milieu acétonique la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 s'oxyde d'abord en donnant la dithiole-1,2 one-3 correspondante :



Puis l'oxydation se poursuit avec une plus grande quantité de permanganate jusqu'au stade d'acide anisique. Ce résultat s'étend à d'autres dithiole-thiones tels que la (diméthoxy-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (72) et la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (70).

On peut également oxyder les dithiole-thiones avec de l'acide nitrique (56) ; de l'acide chromique, l'eau oxygénée et l'acide perphthalique (60), le produit final de l'oxydation est alors l'acide correspondant.

Böttcher (66) a signalé que l'oxydation du groupe fonctionnel thione en carbonyle s'effectue facilement dans le cas de la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 au moyen de l'acétate mercurique en solution dans l'acide acétique.

Action des alcalis. — Par chauffage avec une lessive concentrée de potasse en solution dans le butanol, même en l'absence d'air, les dithiole-thiones donnent l'acide correspondant (60). Ainsi la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 donne l'acide benzoïque (70).

R. S. Spindt et ses collaborateurs (84) ont étudié la dégradation des méthyl-4 et néopentyl-4 dithiole-thiones par hydrolyse alcaline. Dans le cas particulier de la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 ils ont mis en évidence la formation des acides formique et propionique.

Désulfuration. — Un travail récent de Lüttringhaus (107) montre que la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 soumise à l'action du Nickel de Raney en suspension dans le xylène bouillant conduit au bis (p-méthoxy-phényl)-1,6 hexane.

Formation d'oximes. — L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique sur les dithiole-thiones permet d'obtenir en général l'oxime correspondante (60). Cependant les dithiole-thiones substituées en 4 par un noyau lourd réagissent moins bien avec l'hydroxylamine (100).

OBJET DE CE TRAVAIL.

Le premier chapitre de notre thèse concerne la synthèse de dithiole-1,2 thiones-3. Certaines sont préparées par sulfuration de composés comportant un groupement propénylique ou allylique. Nous montrons de plus la possibilité d'obtenir des noyaux dithioliques condensés à partir de méthylcyclènes tel que le méthyl-1 acénaphtylène. Ensuite nous étudions la synthèse des trois naphto-dithiole-thiones, obtenues soit par sulfuration directe des méthyl-1 et 2 dihydro-3,4 naphthalène ou par action du pentasulfure de phosphore sur la benzo-saccharine et sur le disulfure de bis (carboxy-3 naphtyl-2).

Dans le deuxième chapitre de notre thèse nous étudions la sulfuration de phénols et d'éthers phénoliques o-allylés. N. Lozac'h (72) avait montré que la sulfuration de l'allyl-2 phénol donne la thio-2 coumarine et non la dithiole-thione correspondante. Aussi nous avons repris l'étude de cette réaction, afin de l'étendre à d'autres allylphénols. Böttcher et Bauer (87) ont obtenu à partir de l'allyl-2 méthoxybenzène l'o-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Nous avons également étudié cette réaction avec d'autres composés méthoxylés et nous avons constaté la formation de dithiole-thiones et aussi de dithio-coumarines.

Dans le troisième chapitre, nous avons voulu étudier la réactivité du groupe thiocarbonyle des dithiole-thiones. Pour ce faire nous avons utilisé l'acénaphthénone qui possède un groupe méthylénique très actif. Si dans certains cas nous avons pu obtenir le composé acénaphtylidénique attendu, dans d'autres cas nous avons observé une réaction plus complexe conduisant à des thiinnes-thiones-4 à noyaux condensés. Enfin dans une dernière partie nous avons étudié plus particulièrement les dérivés d'addition que forment les dithiole-thiones avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle.

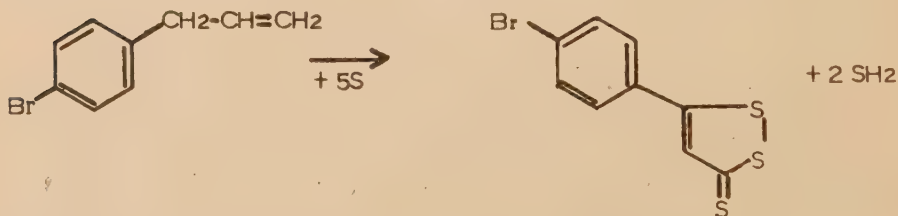
PRÉPARATION DE QUELQUES DITHIOLE-THIONES

Nous étudierons d'abord l'action du soufre sur diverses liaisons éthyléniques, de façon à étendre la réaction de sulfuration. Nous montrerons ensuite la possibilité d'obtenir des cycles dithioliques condensés par action du soufre sur le méthyl-1 acénaphtylène et sur les méthyl-dihydro-naphtalènes.

P-bromo-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

L'action du soufre sur le p-bromo-allylbenzène conduit à la p-bromo-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

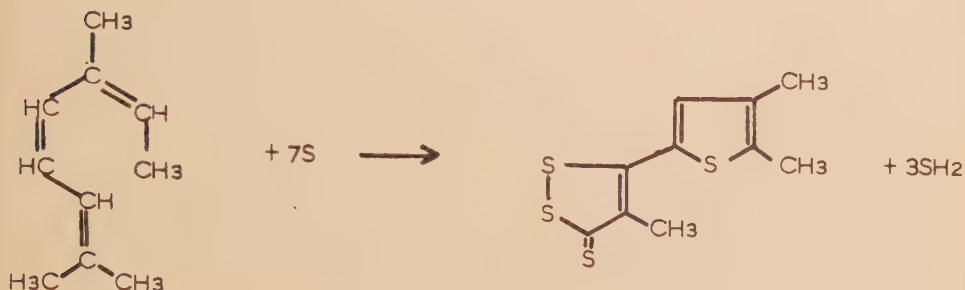
L'atome de brome qui est dans ce cas fixé sur le noyau benzénique résiste à la sulfuration ; au contraire Lozac'h et Denis (94) ont montré que si le brome se trouve dans la chaîne latérale propénylique, il est éliminé au cours de cette réaction.



Triméthyl-4,4',5' thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3.

L'étude de la sulfuration des carbures acycliques tel que l'allo-cimène possédant plusieurs groupements propényliques ou isopropényliques n'a pas été signalée dans la littérature jusqu'à présent. Nous avons voulu étendre à ce type de carbure des résultats déjà obtenus par Schmitt et Lespagnol (73, 74, 75) dans le cas de cycles terpéniques tels que le limonène, la carvone et la pulégone ; ces auteurs ont ainsi obtenu des composés tétrasulfurés dont la structure a été élucidée par Lozac'h et Legrand (88).

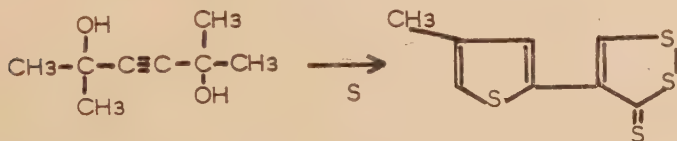
Dans le cas de l'allo-ocimène, l'action du soufre vers 200° conduit à un composé tétrasulfuré. Par analogie avec les résultats précédents on peut admettre qu'il se forme un cycle dithiolique et thiophénique, suivant la réaction :



On obtient ainsi la triméthyl-4,4',5' thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 139°.

Méthyl-4' thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3.

L'action du soufre sur le diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 conduit à un composé tétrasulfuré qui est très vraisemblablement la méthyl-4' thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3, d'après la réaction :



PARTIE EXPERIMENTALE.

P-bromo-allylbenzène : est préparé selon la méthode de Quelet (30, 28) à partir du p-dibromobenzène et du bromure d'allyle, on obtient ainsi un liquide distillant à 94-96° sous 12 mm.

Sulfuration. — On chauffe au bain métallique vers 205° pendant 1 h. 30 un mélange de 27 g de p-bromo-allylbenzène, 30 g de soufre et 50 cm³ de benzoate d'éthyle comme solvant. Après refroidissement, on ajoute 200 cm³ d'éther et on laisse reposer 12 h. La solution est filtrée et on ajoute 20 g de chlorure mercurique dissous dans l'acétone, le précipité formé est essoré, lavé à l'acétone et au benzène. On le décompose par une solution aqueuse de sulfure de sodium. La dithiole-thione est extraite à l'éther. Après lavage à la soude diluée et à l'eau, on concentre et l'on reprend le résidu visqueux avec un mélange d'éther de pétrole contenant environ 10 % de benzène ; cette solution est chromatographiée sur alumine. Après élution avec de l'éther de pétrole additionné de 25 % de benzène, on isole dans les

fractions médianes, après cristallisation dans le cyclohexane la p-bromo-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. F = 129°.

Analyse $C_6H_5S_3Br$: Calc. % : C 37,37 H 1,74 Br. 27,63
Tr. : 37,44 37,75 2,04 2,08 27,53

Sulfuration de l'allo-ocimène. — On chauffe au bain métallique vers 210-220° un mélange de 30 g de soufre et de 30 g d'allo-ocimène pendant 2 h. 30 environ. On reprend alors par du xylène, après refroidissement on ajoute 300 cm³ d'éther et laisse reposer 12 h. Le composé sulfuré est isolé par précipitation mercurique. Les cristaux recueillis sont dissous dans l'éther de pétrole et chromatographiés sur alumine. Après élution par de l'éther de pétrole additionné de 15 % de benzène, on obtient, par concentration des fractions médianes, des aiguilles orangées, qui, après cristallisation dans du cyclohexane fondent à 139°.

Analyse $C_{10}H_{10}S_4$: Calc. % : C 46,41 H 3,90
Tr. : 46,39 46,41 3,91 4,11

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

720 1L	937 3E	1173 2L	1505 5L
827 1B	985 0,5	1203 0,5	1555 1L
835 1,5B	1025 3B	1227 2E	
845 2B	1045 6B	1310 7B	
897 0,5	1107 2L	1320 6B	

Diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 : obtenu selon Lozac'h (48).

Sulfuration. — Un mélange de 30 g de diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5, 30 g de soufre et 20 cm³ de benzoate d'éthyle est chauffé vers 210° pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute de l'éther et laisse reposer 12 h. Le composé sulfuré est séparé comme précédemment par l'intermédiaire de son dérivé mercurique. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le cyclohexane, on obtient des cristaux jaune-orange fondant à 119°,5.

Analyse $C_8H_8S_4$: Calc. % : C 41,70 H 2,63 S 55,67
Tr. : 41,89 41,52 3,04 3,00 56,40

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

660 1L	853 2E	1297 6E
755 6E	953 4E	1380 2,5B
760 3E	990 5E	1420 3,5E
820 2E	1110 5,5E	1460 4B
837 1E	1215 1E	

PREPARATION DE DITHIOLE-THIONES A NOYAUX CONDENSES A PARTIR DE METHYL-1 CYCLENES.

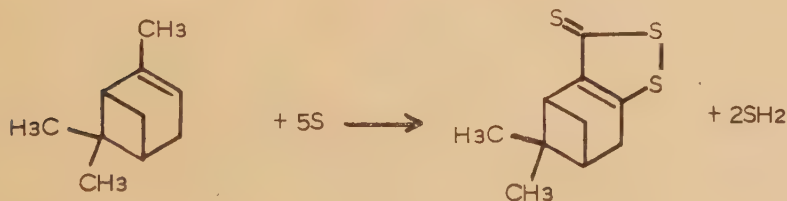
Quand nous avons entrepris ce travail, la seule dithiole-thione comportant des noyaux condensés obtenue par sulfuration d'hydrocarbure avait été préparée par Böttcher et Lüttringhaus (60) à partir du pinène. Cependant la benzodithiole-thione a été le premier cycle trisulfuré mentionné dans la littérature, mais isolé par action du pentasulfure de phosphore sur la saccharine (17) ou sur le disulfure de bis (carboxy-2 phényle) (43). Depuis, Lozac'h et Legrand (88), ont préparé la benzodithiole-thione par sulfuration du méthyl-1 cyclohexène :



Nous avons étudié plus particulièrement la sulfuration des méthyl-1 et 2 dihydro-3,4 naphthalène et du méthyl-1 acénaphtylène. Les dithiole-thiones correspondantes ont été isolées et de plus nous avons précisé par synthèse la structure du composé obtenu à partir du méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène.

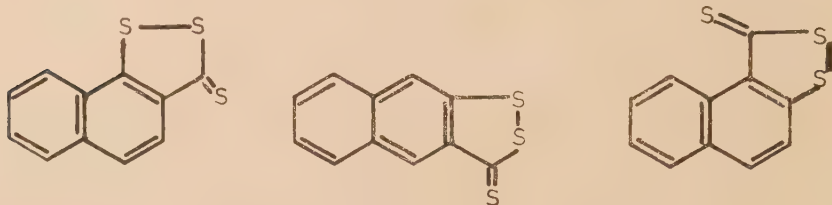
Diméthyl-9,9 dithia-4,5 tricyclo [6.1.1.0.2,6] décène-2,6 thione-3.

— La sulfuration du pinène a été étudiée par Böttcher et Lüttringhaus (60) qui ont obtenu la dithiole-thione correspondante, d'après la réaction :



NAPHTO-DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

Dans le cas des naphto-dithiole-1,2 thiones-3, on peut envisager 3 isomères possibles, qui ont été tous trois préparés :



Les méthodes suivantes ont été employées :

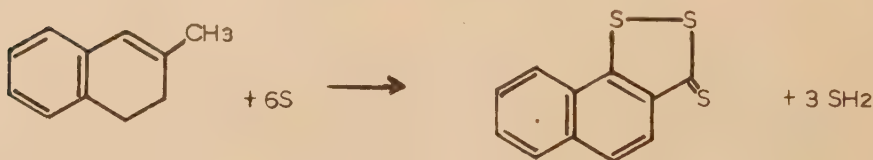
Naphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3. — Sulfuration du méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène. Action du pentasulfure de phosphore sur la benzo-6,7 saccharine.

Naphtho [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3. — Action du pentasulfure de phosphore sur le disulfure de bis (carboxy-3 naphtyle-2).

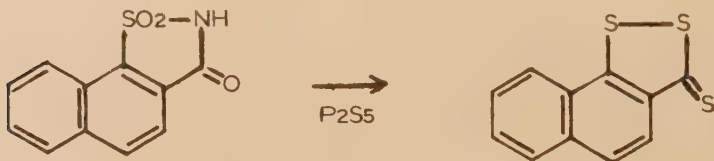
Naphtho [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1. — Sulfuration du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène.

Naphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.

Nous avons obtenu ce composé par action du soufre sur le méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène.



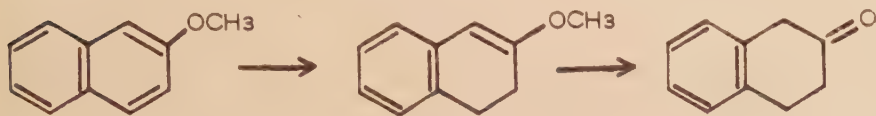
La cyclisation sur le carbone-1 du noyau naphthalénique est la plus vraisemblable en raison de la double liaison 1,2. Toutefois nous avons voulu préparer la naphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3 selon une méthode fournissant un corps de formule certaine. Pour cela nous avons étendu la préparation de Manessier (17) à la benzo-6,7 saccharine :



Le produit obtenu par cette deuxième méthode s'est révélé identique à celui qui provient de la sulfuration du méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène.

Le méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène a été préparé de la façon suivante :

L'hydrogénation par le sodium et l'alcool du méthoxy-2 naphtalène donne le méthoxy-2 dihydro-3,4 naphthalène dont l'hydrolyse acide donne la tétralone-2 (45).



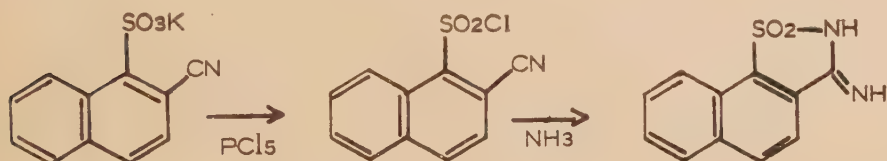
La tétralone-2 par action du bromure de méthyl-magnésium donne le méthyl-2 tétralol-2, qui fut déshydraté par l'acide formique (51) en méthyl-2 dihydro-3,4 naphtalène.

Ce dernier carbure a déjà été signalé (78) dans la réduction catalytique de la méthyl-2 tétralone-1 à l'aide de chromite de cuivre.

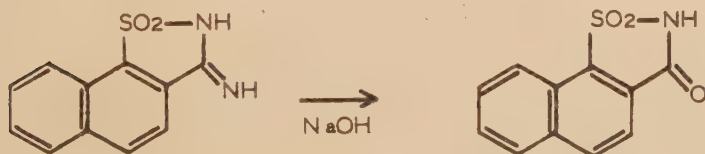
D'autre part, la benzo-6,7 saccharine a été préparée selon Kaufmann et Zobel (23), à partir d'acide amino-2 sulfonique-1 que l'on diazote, le diazoïque étant ensuite transformé en nitrile par action du cyanure cuivreux (49).

L'acide cyano-sulfonique, sous forme de sel de potassium, est traité par le pentachlorure de phosphore, ce qui donne le chlorure de sulfonyle correspondant.

Ce chlorure d'acide, en présence d'un excès d'ammoniaque donne un pseudo-sulfamide :

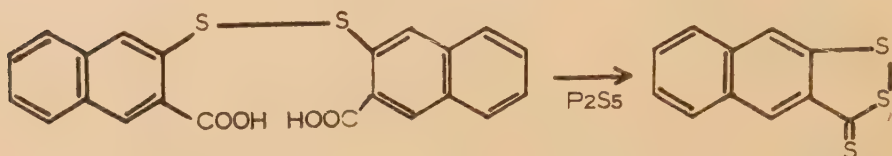


Le pseudo-sulfamine, hydrolysé en milieu alcalin, donne la benzo-6,7 saccharine cherchée.



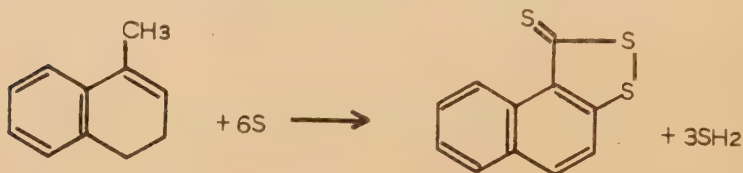
Naphto [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3.

Suivant les indications de Kaufmann et Zobel (23) on prépare le dérivé diazoïque de l'amino-3 carboxy-2 naphthalène par le nitrite de sodium en milieu sulfurique. En présence d'une solution aqueuse de disulfure de sodium, le diazoïque se transforme en disulfure de bis (carboxy-3 naphthyle-2). Par action du pentasulfure de phosphore sur ce disulfure, il se forme la naphto [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 :



Naphto [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1.

Nous avons fait agir le soufre à 200° sur le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et nous avons observé la réaction :



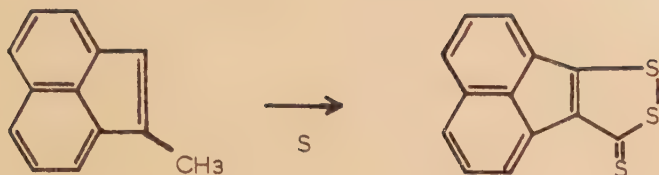
Le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène a été préparé à partir de la tétralone-1. Pour cela nous avons oxydé la tétraline par un courant d'air en présence de phthalocyanine de nickel, dans ces conditions il se forme uniquement de la tétralone-1 (41). Ce catalyseur permet d'augmenter considérablement le rendement horaire de l'oxydation de la tétraline par l'air, sans pour cela affecter le rendement pondéral. Ensuite nous avons fait agir le bromure de méthyl-magnésium sur la tétralone-1 ; après hydrolyse et distillation sur bisulfate de potassium pour décomposer le carbinol, on obtient le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène.

Remarque. — Il nous a été impossible d'isoler la naphto [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1 par sulfuration du méthyl-1 naphthalène (2). Ainsi le soufre ne se fixe pas directement sur cet hydrocarbure ; la présence d'une double liaison paraît indispensable à cette fixation comme dans le cas du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène.

Acénaphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.

On prépare d'abord le méthyl-1 acénaphthylène (67) par action du bromure de méthyl-magnésium sur l'acénaphthétone et déshydratation du produit obtenu.

La sulfuration de ce composé se fit comme nous l'attendions selon la réaction :



PARTIE EXPERIMENTALE.

Sulfuration du pinène. — On chauffe au bain métallique 50 g de pinène d'Alep et 50 g de soufre vers 220°. La température du mélange réactionnel s'est élevée progressivement de 165 à 205°, après 3 heures de chauffage, on laisse refroidir et ajoute 150 cm³ de xylène. Après un repos de 12 heures, on sépare le composé sulfuré par précipitation mercurique. La dithiole-thione obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine, on obtient ainsi des cristaux jaune-orange fondant à 106°. On peut également séparer le composé sulfuré par la méthode suivante :

Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'éther et on laisse reposer pendant 48 heures. La couche éthérée est filtrée et concentrée. Par distillation sous vide ($p = 0,1 \frac{m}{m}$) on obtient une huile rouge qui, après refroidissement, laisse déposer des cristaux. Après essorage et cristallisation dans de l'alcool, on obtient la dithiole-thione cherchée fondant à 106°.

Analyse C₁₀H₁₂S₃ : Calc. % : C 52,63 H 5,26
Tr. : 52,52 52,40 5,27 5,31

Tétralone-2. — 73 g de méthoxy-2 naphthalène sont dissous dans 900 cm³ d'alcool absolu et on porte à l'ébullition au bain de paraffine à 115°. On ajoute en une heure environ 90 g de sodium, après cette addition, l'ébullition est continuée pendant une demi-heure afin de dissoudre tout le sodium. Après ce refroidissement, on ajoute 900 cm³ d'eau, puis immédiatement 900 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain-marie à l'ébullition pendant une demi-heure avec agitation, puis on laisse reposer. L'huile obtenue est extraite au benzène. Cette solution benzénique est concentrée, puis agitée avec 300 cm³ de solution de bisulfite de sodium. Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'éther, il se présente sous forme de paillettes blanches. La combinaison bisulfite est décomposée par ébullition avec 1.000 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %. La tétralone-2 est extraite au benzène, puis finalement distillée sous vide où elle passe à 129-130° sous 12 $\frac{m}{m}$. Le rendement est de 37 %.

Méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène. — A 1,3 mole d'iodure de méthyl-magnésium dans 500 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte en agitant 64 g de tétralone-2 dissoute dans l'éther. Après cette addition on ajoute 250 cm³ de toluène sec, on chasse l'éther et fait bouillir à reflux pendant 1 heure et demie. Après repos de 24 heures, on décompose la masse réactionnelle par de la glace et du chlorure d'ammonium, puis on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué. La

couche organique est décantée, lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium. Après concentration, on ajoute 210 cm³ d'acide formique pur et chauffe à reflux quelques instants jusqu'à ce qu'une huile jaune-verdâtre se sépare. On dilue alors par 900 cm³ d'eau distillée et le composé formé est extrait au benzène. La couche organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée. On rectifie finalement sous vide et une huile incolore passe vers 107° sous 13 mm; son indice de réfraction est le même que celui trouvé par E.-R. Alexander et A. Mudrak (78) pour le méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène, ce qui identifie bien le composé.

Sulfuration du méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène. — 15 g de méthyl-2 dihydro-3,4 naphthalène sont chauffés avec 15 g de soufre pendant 2 heures et demie vers 210° au bain métallique. Après ce temps on arrête le chauffage et ajoute 100 cm³ de xylène de façon à éviter la prise en masse, puis on laisse reposer 12 heures. On isole le composé sulfuré au moyen de son dérivé mercurique. On obtient ainsi un composé qui cristallisé successivement dans l'alcool et le cyclohexane se présente sous forme d'aiguilles jaune-orangé fondant à 170°. Il n'y a aucune dépression du point de fusion avec la dithiole-thione obtenue à partir de la benzo-6,7 saccharine.

Acide cyano-2 naphthalène sulfonique-1. — 223 g d'acide amino-2 naphthalène sulfonique-1 sont dissous dans une solution diluée de soude, on ajoute alors 69 g de nitrite de sodium. Cette solution est versée peu à peu en agitant dans 400 cm³ d'acide chlorhydrique concentré additionné de 500 g de glace. Après repos de quelque temps de ce mélange réactionnel refroidi, il se forme un précipité orangé qui est essoré. On prépare séparément le cyanure cuivreux de la façon suivante :

125 g de sulfate de cuivre sont dissous dans 200 cm³ d'eau distillée. On ajoute 50 g de chlorure de sodium, puis vers 80°, 60 cm³ d'une solution concentrée de bisulfite de sodium. On chasse l'excès d'anhydride sulfureux par ébullition et après refroidissement, on ajoute 110 g de cyanure de potassium dissous dans 250 cm³ d'eau. Sur cette solution agitée énergiquement et refroidie, on ajoute peu à peu la pâte de diazoïque. Après agitation d'une dizaine d'heures, on porte à l'ébullition pendant 2 heures, on ajoute 200 g de chlorure de potassium et laisse refroidir. Les cristaux formés sont essorés; après cristallisation dans de l'alcool, on obtient 127 g de cyano-2 naphthalène sulfonate de potassium.

Benzo-6,7 saccharine-imine (pseudo-sulfamide). — 40 g de cyano-2 naphthalène sulfonate de potassium sont mélangés avec 42 g de pentachlorure de phosphore et recouverts d'oxychlorure de phosphore. L'ensemble est chauffé au bain de paraffine vers 140° pendant 1 heure. Après repos de 12 heures on chasse l'oxychlorure de phosphore au bain de paraffine vers 140°, puis sous vide, de façon à l'éliminer le plus complètement possible. La masse réactionnelle est alors agitée avec 200 cm³ de toluène, on fait bouillir avec du charbon actif, on filtre. Cette solution est ajoutée goutte à goutte sur 400 cm³ d'ammoniaque concentrée, agitée au moyen d'un vibro-mixeur. Après repos, on essore et lave le précipité à l'eau distillée de façon à éliminer le chlorure d'ammonium. Le composé obtenu est cristallisé dans de

la pyridine et on obtient ainsi des tablettes incolores de benzo-6,7 saccharine-imine (pseudo-sulfamide) qui ne fondent pas encore à 350°.

Benzo-6,7 saccharine. — 8 g de l'imine de la benzo-6,7 saccharine sont mis en suspension au moyen d'une agitation mécanique dans 200 cm³ d'eau contenant 2 g de soude. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 3 heures environ jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. La benzo-saccharine est précipitée par addition d'acide chlorhydrique dilué, le composé blanc obtenu est cristallisé dans de l'alcool ; finalement on obtient 7 g de benzo-6,7 saccharine sous forme d'aiguilles incolores fondant à 272°.

Sulfuration. — On chauffe au bain métallique vers 200°, 7 g de benzo-6,7 saccharine avec 7 g de pentasulfure de phosphore, après un temps très court, on ajoute du xylène et laisse reposer 12 h. La solution xylénique filtrée est lavée à la soude diluée puis à l'eau. Le composé trisulfuré est isolé au moyen de son dérivé mercurique celui-ci est décomposé par la méthode habituelle. La solution benzénique obtenue est purifiée par ébullition avec du charbon actif. On obtient ainsi après cristallisation dans de l'alcool, des aiguilles jaunorangé de naphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3 fondant à 170°.

Analyse	C ₁₁ H ₉ S ₃	: Calc.	%	C	56,38	H	2,58

Oxime. — A 0,1 g de dithiole-thione dissoute dans 90 cm³ d'alcool on ajoute 0,2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,3 g d'acétate de sodium dissous dans quelques gouttes d'eau. On fait bouillir à reflux pendant 4 heures, jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré. On concentre la solution alcoolique et l'oxime est précipitée par addition d'eau. Celle-ci est cristallisée dans un mélange à parties égales d'alcool et de cyclohexane, on obtient ainsi des aiguilles légèrement jaunes fondant à 227-228°.

Disulfure de bis (carboxy-2 naphthyl-3). — 0,3 mol. g. d'amino-3 carboxy-2 naphthalène sont dissous dans une solution de carbonate de soude, on ajoute alors 25 g de nitrite de sodium. Cette solution est versée dans 120 g d'acide sulfurique dilué avec 260 cm³ d'eau. Le mélange réactionnel est maintenu vers 0° par addition de glace pilée. On ajoute 200 g de chlorure de sodium de façon à précipiter le sulfate de diazonium formé. Celui-ci est essoré puis ajouté peu à peu dans une solution de bisulfure de sodium, préparée par dissolution à chaud de 25 g de soufre dans une solution aqueuse contenant 100 g de monosulfure de sodium. Après un repos de 12 heures, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et essore le précipité qui est lavé à l'eau. Celui-ci est redissous dans une solution de carbonate de soude; la solution est filtrée de façon à éliminer le soufre entraîné, puis acidifiée pour précipiter le disulfure qui est séché à l'étuve.

Sulfuration. — 10 g de disulfure sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant avec 15 g de pentasulfure de phosphore et 200 cm³ de xylène, le tout est chauffé à reflux pendant 6 h. avec agitation. Après repos de 48 heures, on filtre et lave la couche xylé-

nique à la soude diluée puis à l'eau. On isole la dithiole-thione par l'intermédiaire de son dérivé mercurique.

Après cristallisation dans l'alcool on obtient la naphtho [2,3-c] dithiole-1,2 thione-3 sous forme de cristaux rouges fondant à 144°.

Analyse $C_{11}H_6S_3$: Calc. % : C 56,38 H 2,58
Tr. : 55,86 2,78

Oxime. — A 0,12 g de dithiole-thione dissous dans 90 cm³ d'alcool on ajoute 0,2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,3 g d'acétate de sodium. On fait bouillir à reflux pendant 2 heures, on concentre et précipite l'oxime par addition d'eau. Celle-ci est cristallisée dans un mélange d'alcool et de cyclohexane, on obtient ainsi des cristaux légèrement jaunes fondant à 232°.

Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène. — On chauffe 500 g de tétraline pendant 120 heures à 90-95° avec barbotage d'air en présence de 2,5 ‰ de phtalocyanine de nickel. (Ce catalyseur a été préparé par la méthode de Paquot (47) qui consiste essentiellement à faire agir une solution ammoniacale concentrée sur le phtalimide de façon à obtenir la phtalamide. Par déshydratation au moyen de l'anhydride acétique on isole l'orthocyano-benzamide. Ce dernier composé chauffé 7 heures à 265° avec de l'oxyde de nickel, donne après lavage à l'acétone et à l'acide chlorhydrique la phtalocyanine de nickel). Après lavage à la soude puis avec une solution aqueuse de sulfate ferreux, on isole par distillation d'abord la tétraline et enfin la tétralone-1. $E_{b,15} = 140^\circ$. Le rendement par rapport à la tétraline disparue est dans ces conditions de 34 %. A une solution de bromure de méthylmagnésium dans l'éther, on ajoute la tétralone-1 dans le même solvant en agitant pendant 2 heures. On laisse reposer une nuit et on décompose le magnésien. La couche organique est alors distillée sous pression réduite en présence de bisulfate de potassium, dans ces conditions le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène passe vers 100° sous 11 mm. Il est séché sur carbonate de potassium puis rectifié sous vide. On obtient le produit pur avec un rendement de 80 % basé sur la tétralone-1.

Sulfuration. — On chauffe au bain métallique vers 210° pendant 3 heures, 10 g de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et 10 g de soufre. On cesse alors le chauffage et on ajoute du xylène, après repos de 12 heures la solution xylénique est filtrée. Le composé sulfuré est isolé au moyen de son dérivé mercurique. On obtient ainsi après cristallisation dans de l'alcool des cristaux rouges de naphtho [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1 fondant à 148°.

Analyse $C_{11}H_6S_3$: Calc. % : C 56,38 H 2,58 S 41,04
Tr. : 56,61 56,80 2,68 2,87 40,38

Oxime. — A 0,1 g de dithiole-thione dissous dans 150 cm³ d'alcool environ, on ajoute 0,2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,3 g d'acétate de sodium dissous dans quelques gouttes d'eau. Après une ébullition de 3 h. et demie environ, jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré, on concentre de moitié la solution alcoolique et on ajoute 50 cm³ environ d'eau pour précipiter l'oxime. Après cristallisation dans le mélange cyclohexane-chloroforme on obtient des cristaux jaunes fondant à 161°.

Analyse $C_{11}H_7ONS_2$: Calc. % :	C 56,62	H 3,02
Tr. :	56,73 56,61	3,12 3,14

Acénaphténone (par oxydation de l'acénaphène). — Pour cette préparation nous avons suivi les indications données par Org. Synth. (44,50) puis celles de Fieser et Cason (42) pour l'oxydation de l'acénaphténol-1 en acénaphténone, nous avons seulement modifié le mode de purification de l'acénaphténone indiquée par ces auteurs. En effet, l'entraînement à la vapeur de l'acénaphténone est très long, il demande la distillation de 50 litres d'eau pour entraîner 100 g d'acénaphténone. Il est beaucoup plus commode de dissoudre l'acénaphténone brute dans du benzène et de filtrer cette solution sur une couche d'alumine pour chromatographie de 10 cm d'épaisseur environ. Après concentration on reprend par de l'alcool et laisse cristalliser. Le produit ainsi obtenu est aussi pur que celui provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Acénaphténone (par réaction de Friedel et Crafts). — Ce type de réaction a été peu étudié (9,46) dans le cas de l'acénaphténone. On cyclise le chlorure de naphthyl-1 acétyle à l'aide de chlorure d'aluminium.

A 100 g d'acide α naphtylacétique pur, recouvert d'éther, en présence de quelques gouttes de pyridine, on ajoute peu à peu 115 cm³ de chlorure de thionyle pur. Après repos d'une demi-heure à la température de la pièce, on chasse l'éther et l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie vers 50°, puis finalement sous vide à la même température. Le chlorure d' α naphtylacétyle est finalement distillé et passe à 172° sous 13 mm. Le rendement est de 60 %.

66 g de ce chlorure d'acide, dissous dans 50 cm³ de nitrobenzène sont ajoutés goutte à goutte et avec agitation à 70 g de chlorure d'aluminium dissous dans 350 cm³ de nitrobenzène. Après un repos de 3 heures le mélange réactionnel est décomposé par de la glace additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. La couche organique est extraite à l'éther puis lavée à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau. Le nitrobenzène est chassé sous vide et l'huile restante est reprise au benzène. On fait bouillir à reflux la solution benzénique avec du charbon végétal, on filtre et le benzène est chassé. Le résidu solide est distillé sous bon vide (0,5 mm) puis cristallisé dans de l'alcool. On obtient ainsi l'acénaphténone fondant à 121° avec un rendement de 42 % à partir de chlorure de naphtylacétyle.

Méthyl-1 acénaphthylène. — Au bromure de méthyl-magnésium dissous dans l'éther, on ajoute une solution d'acénaphténone dans du benzène sec. Après agitation pendant 3 heures et repos d'une nuit, la masse réactionnelle est décomposée par de la glace et du chlorure d'ammonium, acidifiée par l'acide chlorhydrique, essorée. On décante la couche organique qui est lavée à l'eau, puis on chasse l'éther et le benzène au bain d'huile. Au résidu de distillation on ajoute de l'alcool, on en distille 30 cm³ environ de façon à éliminer tout le benzène. Cette solution alcoolique exempte de benzène est versée dans une solution saturée d'acide picrique et on obtient ainsi un précipité rouge-brique de picrate de méthyl-1 acénaphthylène. Le rendement est de 72 % par rapport à l'acénaphténone. Le picrate cristallisé dans l'alcool, fond à 177°.

Le méthyl-1 acénaphthylène est obtenu en décomposant le picrate par de la soude étendue. On extrait au benzène et la solution benzénique est lavée à la soude diluée puis à l'eau, on chasse le benzène et le résidu est constitué par une huile rouge de méthyl-1 acénaphthylène suffisamment pur pour la sulfuration.

Sulfuration du méthyl-1 acénaphthylène. — On chauffe au bain métallique à 200° pendant 2 heures des poids égaux de méthyl-1 acénaphthylène et de soufre, on cesse le chauffage et on ajoute 250 cm³ de xylène. Après repos de 12 heures, la solution xylénique est filtrée et le composé sulfuré isolé au moyen de son dérivé mercurique. On obtient ainsi après cristallisations successives dans l'alcool et le cyclohexane, des aiguilles rouges d'acénaphtho [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3 fondant à 205-206°.

Analyse	C ₁₁ H ₆ S ₃	Calc.	%	C	60,43	H	2,34
		Tr.	:	60,16	60,06	2,73	2,60

Dans certaines préparations nous avons pu isoler un nouveau composé en chauffant du méthyl-1 acénaphthylène pendant 1 heure et demie avec un poids égal de soufre vers 210°. Après refroidissement de quelques heures à la température de la pièce, on reprend le chauffage à la même température pendant 2 heures environ. Le produit de la réaction se prend en masse, on fait une extraction systématique par ébullition avec du xylène. Après repos de 24 heures, la solution xylénique est filtrée, puis concentrée et on ajoute une solution dans l'acétone de chlorure mercurique. Le précipité essoré est traité de la manière habituelle. Par concentration de la solution benzénique, on obtient des cristaux brun-rouge qui sont cristallisés successivement dans l'acétone-méthanol (4/1) et dans l'alcool. Par chromatographie sur alumine on peut séparer plusieurs fractions dont les deux premières par concentration nous fournissent un produit bien cristallisé en aiguilles rouges fondant à 308-310°.

L'analyse de ce composé fournit les résultats suivants :

C %	94,21	H %	4,36
-----	-------	-----	------

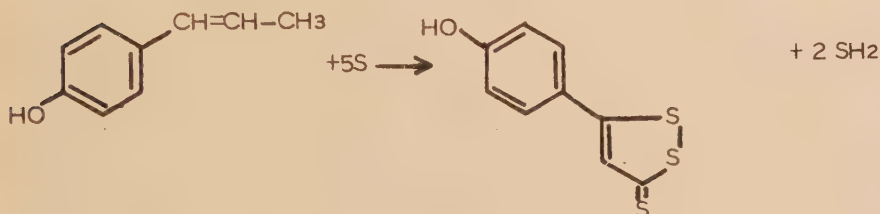
Cette analyse correspond assez bien à celle calculée pour la dipérinaphthylène benzène, qui correspond à la condensation cyclisante de 2 molécules de méthyl-1 acénaphthylène.

CONCLUSION.

Nous venons de montrer dans ce chapitre qu'il est possible d'obtenir des dithiole-thiones par sulfuration, soit de divers hydrocarbures, tels que le p-bromo-allylbenzène et l'alloocimène ou de glycols acétyléniques comme le diméthyl-2,5 hexyne diol-2,5. Cette même réaction de sulfuration peut s'appliquer également à des méthylcyclènes et fournit alors des dithiole-thiones condensées. De plus nous avons pu dans le cas des naphtho-dithiole-thiones préciser la position des cycles dithioliques sur le noyau naphthalénique par identification avec des dithiole-thiones de structure bien déterminée obtenues par des méthodes indirectes.

SULFURATION DE PHÉNOLS & D'ÉTHERS PHÉNOLIQUES O-ALLYLÉS

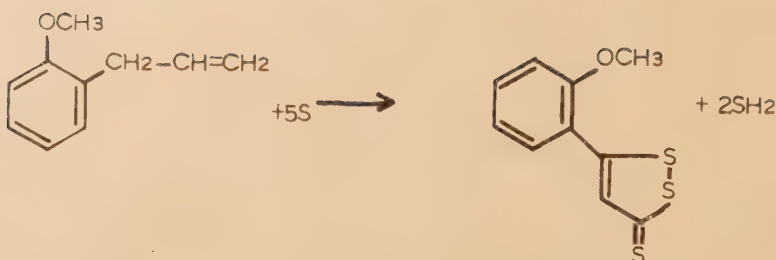
Divers auteurs ont étudié la sulfuration de propényl-phénols et de leurs éthers méthyliques, afin de montrer l'influence d'un substituant sur la sulfuration de la chaîne latérale. Ainsi l'action du soufre sur le p-propényl-phénol donne la p-hydroxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (94).



Dans un travail antérieur (72) N. Lozac'h a montré que lorsque le substituant hydroxyle se trouve en ortho de la chaîne allylique, comme dans le cas de l'allyl-2 phénol, on n'obtient pas de dithiole-thione mais la thio-2 coumarine déjà préparée par Tiemann (4) en 1886.



Par contre Böttcher et Bauer (87) ont isolé par sulfuration de l'allyl-2 méthoxy-1 benzène, l'o-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.



Ces quelques travaux montrent que seule la présence en ortho de la chaîne allylique d'une fonction phénol libre, semble modifier notablement la réaction de sulfuration. Aussi nous a-t-il paru intéressant de reprendre ces études et de les étendre d'une part à des o-allylphénols diversément substitués par un groupement méthyle ou méthoxy, aux o-allylnaphtols et d'autre part aux éthers méthyliques de ces mêmes phénols ou naphhtols.

PREMIÈRE PARTIE.

ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR DES PHENOLS SUBSTITUES EN ORTHO PAR UN GROUPEMENT ALLYLE OU METHYL-2 ALLYLE.

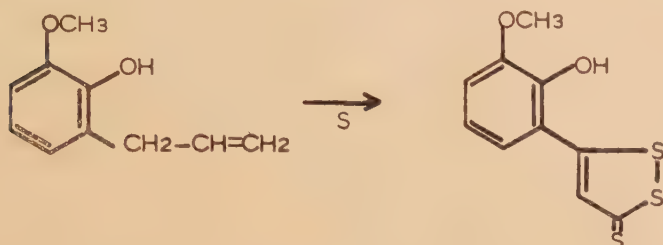
Cette étude nous a permis en général d'isoler pour chaque allylphénol un composé bien défini. Cependant la sulfuration de l'allyl-2 méthoxy-5 phénol et de l'allyl-2 méthoxy-4 phénol ne nous a conduit à aucun résultat.

Sulfuration de l'allyl-2 phénol. — L'étude de la sulfuration de ce composé a été effectuée par N. Lozac'h (72) qui a obtenu des cristaux jaunes fondant à 97°. Nous avons voulu vérifier l'identité de ce composé avec la thio-2 coumarine préparée selon Tiemann (4) par action du pentasulfure de phosphore sur la coumarine :



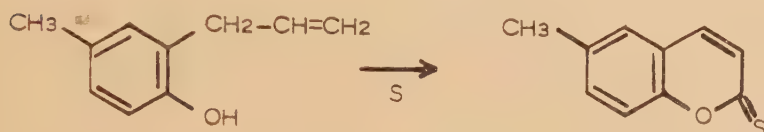
Cette thio-2 coumarine préparée par cette dernière méthode ne donne aucune dépression du point de fusion par mélange avec le composé provenant de la sulfuration de l'allylphénol. Il se forme donc bien de la thio-2 coumarine par l'action du soufre sur l'o-allylphénol et non une thio-chromone ; d'ailleurs la couleur du produit de sulfuration de l'o-allylphénol est une preuve supplémentaire puisque la thio-4 chromone est rouge.

Sulfuration de l'allyl-2 méthoxy-6 phénol. — L'action du soufre sur ce composé vers 240° en présence d'un solvant ne conduit pas à la thio-2 coumarine correspondante mais à la dithiole-thione fondant à 199°,5 suivant la réaction :



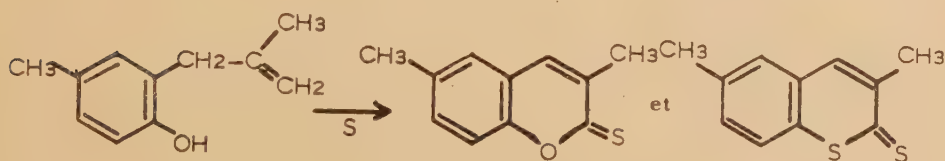
Il est à remarquer que la sulfuration effectuée sans solvant n'a donné aucun résultat.

Sulfuration de l'allyl-2 méthyl-4 phénol. — Par sulfuration de ce composé nous avons isolé la méthyl-6 thio-2 coumarine. F = 159°,5.



Cette thio-coumarine a déjà été obtenue par Thompson et Edee (25), F = 148°, par action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-6 coumarine. Nous avons repris cette préparation et la méthyl-6 thio-2 coumarine ainsi obtenue fond bien à 159°,5. De plus il n'y a aucune dépression du point de fusion par mélange entre ces thio-coumarines obtenues selon deux méthodes différentes.

Sulfuration du méthylallyl-2 méthyl-4 phénol. — L'action du soufre sur le méthylallyl-2 méthyl-4 phénol nous a donné deux composés, l'un est la diméthyl-3,6 thio-2 coumarine fondant à 156° ; l'autre un composé en S₂ qui est une dithio-coumarine, structure sur laquelle nous reviendrons ultérieurement à propos de la sulfuration des éthers méthyliques de ces mêmes phénols.

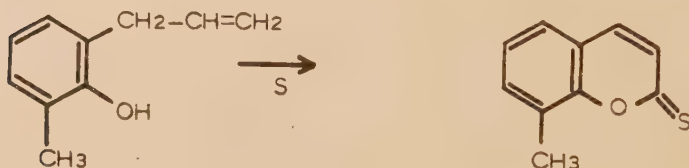


Il est à remarquer que l'isomère de la diméthyl-3,6 thio-2 coumarine, la diméthyl-3,6 thio-4 chromone fondant à 130° a été obtenue par Legrand (110) à partir de la diméthyl-3,6 chromone. Ces deux composés donnent un net abaissement du point de fusion par mélange. Ceci confirme la structure de thio-2 coumarine que nous attribuons à ces thiobenzopyrones obtenues dans cette réaction de sulfuration en éliminant l'hypothèse d'une structure de thio-4 chromone.

Sulfuration du méthylallyl-2 méthyl-5 phénol. — La sulfuration de ce composé nous a conduit à la diméthyl-3,7 thio-2 coumarine fondant à 186° suivant la réaction :



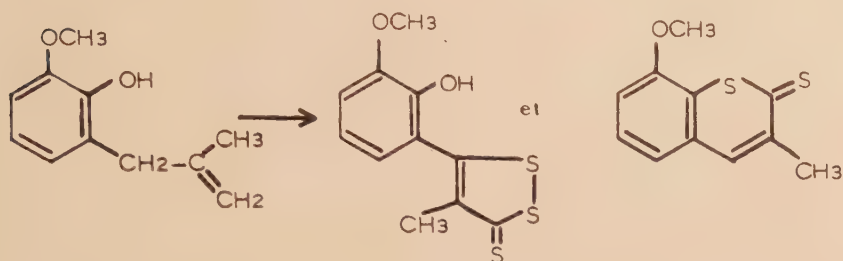
Sulfuration de l'allyl-2 méthyl-6 phénol. — L'action du soufre sur l'allyl-2 méthyl-6 phénol nous a conduit à la méthyl-8 thio-2 coumarine. F = 129°.



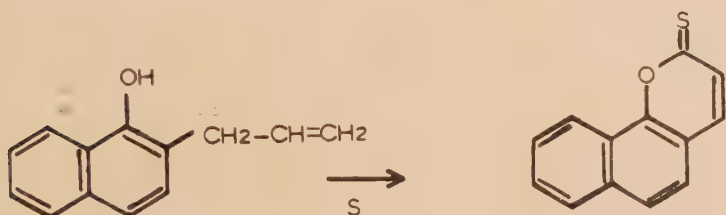
Sulfuration du méthylallyl-2 méthyl-6 phénol. — Par sulfuration du méthylallyl-2 méthyl-6 phénol, nous avons obtenu la diméthyl-3,8 thio-2 coumarine. F = 114°.



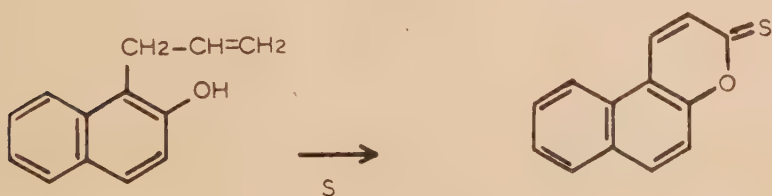
Sulfuration du méthylallyl-2 méthoxy-6-phénol. — L'action du soufre sur cet allylphénol donne 2 composés, dont l'un est l'hydroxy-2' méthoxy-3' phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. $F = 128^\circ$, l'autre la méthoxy-8 méthyl-3 dithiocoumarine. $F = 185^\circ$.



Sulfuration de l'allyl-2 naphтол-1. — La sulfuration de cet allylnaphtol nous a permis d'isoler la benzo-7,8 thio-2 coumarine qui fond à $165^\circ,5$ selon la réaction :



Sulfuration de l'allyl-1 naphтол-2. — De même que pour son isomère nous avons isolé dans la sulfuration de l'allyl-1 naphтол-2 la benzo-5,6 thio-2 coumarine. $F = 150^\circ$.



PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation de la thio-2 coumarine à partir de la coumarine. — 10 g de coumarine, 10 g de pentasulfure de phosphore et 200 cm³ de xylène sont chauffés à reflux, avec agitation pendant 1 heure et demie. Après repos de 12 heures, la solution est lavée à la soude, à l'eau, puis séchée sur chlorure de calcium. On filtre, puis par addition de 10 g de chlorure mercurique dissous dans l'acétone, on précipite la thio-2 coumarine sous forme de complexe mercurique. On la régénère

par traitement au sulfure de sodium. Après extraction au benzène et cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux jaunes fondant à 99°. Rendement environ de 40 % qui peut être encore sensiblement amélioré en remplaçant le xylène par de la tétraline.

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

748 10B	1129 6E	1334 1L
765 6B	1151 1L	1409 2B
816 11B	1195 1B	1419 3B
870 1L	1209 6E	1455 3B
908 1,5L	1230 2E	1465 3B
948 3E	1254 7E	1554 8E
1097 8E	1279 1L	1605 7L

Allyl-2 méthoxy-6 phénol. — L'allyl-2 méthoxy-6 phénol a été préparé selon Claisen (10) à partir du gaïcol et du bromure d'allyle. Après transposition de l'éther allylique par chauffage au bain métallique vers 230° pendant 1 heure, on obtient l'allyl-2 méthoxy-6 phénol qui distille vers 122° sous 12 $\frac{m}{m}$.

Sulfuration. — L'action du soufre sur ces divers allylphénols a été effectuée suivant deux modes opératoires, nous les décrirons au début de ce travail. Cependant l'isolement des composés formés nécessite quelques modifications que nous indiquerons à propos de chaque sulfuration.

Mode opératoire A. — Dans un ballon de 500 cm³ à 3 tubulures muni d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on met 27 g de soufre et 150 cm³ de phtalate d'éthyle. L'ensemble est chauffé au bain métallique vers 240°, on ajoute à ce moment par l'ampoule à brome 30 g d'allylphénol en une demi-heure environ et on continue le chauffage à la même température pendant 1 heure et demie. On arrête alors le chauffage, dilue avec de l'éther et laisse reposer pendant 12 heures. La solution est alors filtrée et diluée avec 150 cm³ d'acétone, puis on ajoute 25 g de chlorure mercurique dissous dans 50 cm³ d'acétone environ, on essore le précipité formé et le lave soigneusement à l'acétone et au benzène. Celui-ci est décomposé par agitation vigoureuse, au moyen d'un agitateur type turbine, avec une solution aqueuse de sulfure de sodium. Le composé régénéré est extrait à l'éther, la solution étherée est lavée à la soude diluée, puis à l'eau, séchée sur chlorure de calcium, filtrée et concentrée. Le résidu est repris par du benzène, on distille un peu de cette solution pour enlever l'éther et l'eau restante, on fait bouillir à reflux avec du noir et on filtre. Après concentration on obtient en général des cristaux qui sont purifiés par cristallisation ou chromatographie suivant chaque cas.

Ainsi pour l'allyl-2 méthoxy-6 phénol, on obtient après cristallisation dans de l'alcool absolu des aiguilles brunes d'hydroxy-2' méthoxy-3' phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 qui fondent à 199°,5.

<i>Analyse</i> C ₁₀ H ₈ S ₃ :	Cal. % :	C 46,85	H 3,14
	Tr. :	46,87 46,13	3,40 3,41

Mode opératoire B. — On chauffe au bain métallique vers 210° un mélange de 30 g d'allylphénol et de 30 g de soufre pendant 2 heures et demie. Après refroidissement on ajoute du xylène; cette solution est ensuite diluée avec 150 m³ d'éther puis on laisse reposer 12 heures. Le traitement de cette solution est effectué d'une manière analogue au mode opératoire précédent.

Allyl-2 méthyl-4 phénol. — A été préparé par divers auteurs (12, 39, 40, 52) à partir du p-crésol et du bromure d'allyle, après transposition de Claisen on obtient de l'allyl-2 méthyl-4 phénol qui distille vers 117° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Sulfuration. — A été effectuée d'après le mode opératoire A, on isole ainsi des cristaux qui sont purifiés par chromatographie sur alumine. Pour cela on dissout ces cristaux dans de l'éther de pétrole contenant environ 5 % de benzène. Après fixation sur la colonne d'alumine, on élue avec de l'éther de pétrole contenant environ 20 % de benzène. Plusieurs fractions sont ainsi effectuées, celles de têtes contiennent un peu de soufre et divers polysulfures caractérisés par une couleur jaune clair sur la colonne, les fractions médianes sont colorées en rouge-clair, les fractions de queues contiennent divers polymères et des goudrons. Par concentration des fractions médianes on obtient des aiguilles jaunes de méthyl-6 thio-2 coumarine qui sont cristallisées dans le cyclohexane. F = 159°,5.

Analyse C₁₀H₈OS : Calc. % : C 68,15 H 4,57 S 18,20
Tr. : 68,07 68,00 4,40 4,39 18,34 18,32

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

732 1E	978 0,6L	1258 6,5B
794 1E	1085 6L	1276 2B
809 3B	1102 0,2	1552 5L
821 3B	1163 3L	1600 5E
872 2E	1189 3B	1734 0,5L
897 2E	1197 7,5B	
934 0,3	1236 4B	

Méthylallyl-2 méthyl-4 phénol. — Ce phénol a été préparé suivant les indications de Bartz et Miller (35) à partir du p-crésol et du chlorure de méthyl-2 allyle. Après réarrangement on obtient le méthylallyl-2 méthyl-4 phénol qui distille à 122-124° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Sulfuration (effectuée selon le mode opératoire A). — Après chromatographie sur alumine on sépare en début d'élution une première zone qui, par concentration, donne des cristaux de diméthyl-3,6 dithio-coumarine fondant à 155°.

Analyse C₁₁H₁₀S₂ : Calc. % : C 64,03 H 4,89 S 31,08
Tr. : 63,71 4,89 31,18

On recueille en fin d'élution une deuxième zone qui par concentration et après cristallisation dans le cyclohexane fournit des cristaux orangés, $F = 156^\circ$, de diméthyl-3,6 thio-2 coumarine. Ces cristaux donnent une nette dépression du point de fusion par mélange avec ceux obtenus précédemment.

Analyse $C_{11}H_{10}OS$: Cal. % : C 69,44 H 5,30 S 16,85
Tr. : 69,78 69,29 5,40 5,25 16,62 16,81

Spectre d'absorption I.R. (cm^{-1}).

825 4E	1186 3B	1365 4L
911 2L	1200 2B	1572 5L
1086 2L	1214 5B	1611 4L
1160 6B	1274 5B	
1176 5B	1282 5B	

Méthylallyl-2 méthyl-5 phénol. — Ce phénol a été préparé comme le précédent par Bartz et Miller (35) à partir du m-crésol et du chlorure de méthylallyle. Après isomérisation par chauffage ces auteurs ont trouvé qu'il ne se forme qu'un seul composé le méthylallyl-2 méthyl-5 phénol. Au contraire, dans le cas de l'éther allylique du m-crésol le réarrangement se fait d'après Claisen (12) en position 2 ou 6, ce qui conduit à un mélange d'isomères toujours difficile à séparer.

Sulfuration. — D'après les indications du mode opératoire A. On obtient des cristaux qui sont cristallisés successivement dans l'alcool absolu et le cyclohexane, la diméthyl-3,7 thio-2 coumarine se présente sous forme de cristaux jaune-orange fondant à 186° .

Analyse $C_{11}H_{10}OS$: Calc. % : C 69,44 H 5,30 S 16,85
Tr. : 69,24 69,27 5,37 5,20 17,44 17,52

Spectre d'absorption I.R. (cm^{-1}).

670 1,5E	1100 1,5L	1331 3L
740 3,5E	1157 5L	1343 1
783 7E	1186 7L	1372 7B
860 0,5	1216 4E	1382 5B
889 0,5	1245 2B	1560 3L
905 1,5E	1255 1B	1600 3B
970 1L	1270 7L	1620 3B
1013 1L	1300 0,5	

Allyl-2 méthyl-6 phénol. — Cet allylcrésol a été préparé par Claisen et Eisleb (12) à partir de l'o-crésol et du bromure d'allyle ; après isomérisation par chauffage, on obtient l'allyl-2 méthyl-6 phénol qui distille vers 109° sous $13\frac{m}{m}$.

Sulfuration. — (Effectuée d'après les indications du mode opératoire A). Après chromatographie sur alumine, on obtient, par concentration des fractions médianes, des cristaux jaunes de méthyl-8 thio-2 coumarine fondant à 128° après cristallisation dans le cyclohexane.

Analyse $C_{13}H_8OS$: Calc. % : C 68,15 H 4,57 S 18,20
Tr. : 68,31 68,02 4,71 4,69 18,08 17,80

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

690 2,5L	1120 8B	1414 5L
742 7E	1165 2B	1432 0,5
773 5E	1185 1B	1475 2B
836 5E	1205 7B	1485 1B
874 4L	1250 8L	1570 5L
997 1L	1275 4E	1601 4L
1045 0,5	1290 0,5	1618 2L
1115 6L	1384 0,5	

Méthylallyl-2 méthyl-6 phénol. — Cet allylphénol a été préparé d'après Bartz et Miller (35) à partir de l'o-crésol et du chlorure de méthyl-2 allyle ; après isomérisation par chauffage, on obtient le méthylallyl-2 méthyl-6 phénol qui bout à 110° sous 14 mm.

Sulfuration. — Cette sulfuration a été effectuée selon le mode opératoire A. Après chromatographie sur alumine on obtient par concentration de la fraction médiane des cristaux jaunes de diméthyl-3,8 thio-2 coumarine qui cristallisés dans le cyclohexane fondent à 114°.

Analyse $C_{11}H_{10}OS$: Calc. % : C 69,44 H 5,30
Tr. : 69,23 69,25 5,44 5,30

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

675 0,5	1043 3L	1340 1L
723 1L	1083 1L	1375 7L
743 6E	1107 3L	1430 0,5B
777 6E	1173 5B	1578 2B
904 1E	1182 6B	1607 1B
927 3E	1213 5E	1625 1B
967 0,5L	1285 6L	
1010 3L	1305 0,5	

Méthylallyl-2 méthoxy-6 phénol. — Préparé d'après les indications de Bartz et Miller (35). Eb₁₅ = 136°.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire A. La chromatographie sur alumine permet d'isoler en début d'élution des aiguilles orangées, F = 185°, de méthoxy-8 méthyl-3 dithiocoumarine, identi-

que à celle obtenue à partir du diméthoxy-1,2 méthylallyl-3 benzène. Par concentration des fractions de queue on obtient l'hydroxy-2' méthoxy-3' phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 qui, après cristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole, se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 128°.

Analyse $C_{11}H_{10}O_2S_3$: Calc. % : C 48,86 H 3,73
Tr. : 48,89 48,66 4,02 3,93

Allyl-2 naphthol-1. — L'allyl-2 naphthol-1 a été obtenu selon Claisen et Eisleb (12) à partir de l' α naphthol et du bromure d'allyle. Après isomérisation de l'éther allylique par chauffage au bain métallique à 230° pendant 1 heure, on obtient l'allyl-2 naphthol-1 qui distille à 140° sous 2 mm. Rendement = 60 %.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire A. Après chromatographie sur alumine on obtient des cristaux jaunes de benzo-7,8 thio-2 coumarine fondant à 165°5.

Analyse $C_{13}H_8OS$: Calc. % : C 73,55 H 3,8 S 15,11
Tr. : 73,31 73,46 3,91 4,05 15,10

Spectre d'absorption I.R. (cm^{-1}).

640 1L	877 1L	1205 7L	1425 1,5E
693 3E	1019 2L	1220 1E	1440 2E
750 6E	1045 3L	1235 2E	1467 3L
802 3B	1065 2,5L	1285 5E	1505 1L
810 1B	1083 0,5L	1350 0,5L	1555 4L
839 6B	1125 6L	1382 2L	1595 5L
850 1B	1155 1E	1410 1,5L	1635 2L

Allyl-1 naphthol-2. — L'allyl-1 naphthol-2 a été préparé par divers auteurs (10, 37, 82). Nous l'avons obtenu par condensation du β -naphthol et du bromure d'allyle en présence de carbonate de potassium, puis isomérisation de l'éther allylique par chauffage au bain métallique vers 210° pendant 1 heure. Après distillation sous vide on obtient avec un rendement de 60 % l'allyl-1 naphthol-2. $Eb_{14} = 182^\circ$.

Sulfuration. — (Effectuée selon le mode opératoire B). Après chromatographie sur alumine on sépare dans les premières fractions quelques cristaux blanc-jaunâtre, $F = 210^\circ$, puis dans les fractions médianes des cristaux orangés de benzo-5,6 thio-2 coumarine qui cristallisés dans de l'alcool absolu fondent à 150°.

Analyse $C_{13}H_8OS$: Calc. % : C 73,55 H 3,8
Tr. : 73,14 73,30 4,12 4,07

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

633 1L	869 0,5	1143 2B	1363 1L
688 1L	904 4E	1160 5B	1430 3B
718 1L	944 1L	1198 9B	1441 6B
744 7E	963 3E	1209 12B	1552 10L
755 1	977 0,5	1223 9B	1590 3B
772 7E	1029 4L	1240 2E	1598 3B
818 10E	1070 3L	1279 6L	1622 4B
856 0,5	1115 10E	1330 2L	

La faible quantité de cristaux jaunâtres, $F = 210^\circ$, obtenus dans cette sulfuration ne nous a pas permis d'en établir la structure, il est possible qu'il se soit formé un composé thiophénique comme l'ont signalé divers auteurs (60, 98, 80, 112), dans l'action du soufre vers 200° sur des propényl-benzènes.

CONCLUSION.

L'étude de l'action du soufre sur les ortho-allylphénols diversement substitués par un groupement méthyle ou méthoxy montre qu'il se forme principalement la thio-2 coumarine correspondante. Cette réaction apparaît générale et constitue une nouvelle méthode de préparation de ces composés.

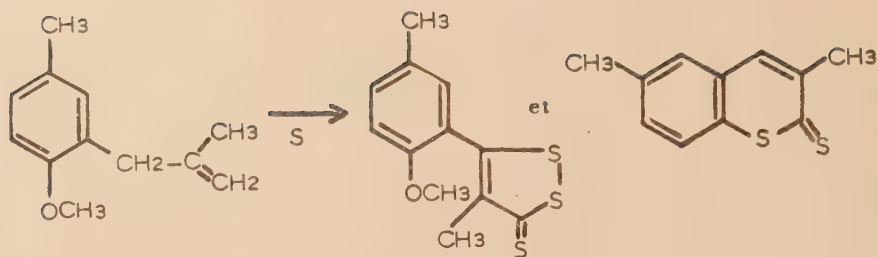
DEUXIÈME PARTIE.

ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR LES ETHERS PHENOLIQUES SUBSTITUES EN ORTHO PAR UN GROUPEMENT ALLYLE OU METHYL-2 ALLYLE.

Par analogie avec la sulfuration des allylphénols, il nous a paru intéressant d'étudier la même réaction avec les éthers méthyliques correspondants, afin de déterminer la modification apportée dans la nature des composés obtenus.

Sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 benzène. — Ainsi que nous le signalons au début de ce travail, cette réaction a déjà été étudiée par Böttcher et Bäuer (87) qui ont obtenu l'o-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à $95^\circ,5$. De même nous n'avons pu mettre en évidence que cette seule dithiole-thione.

Sulfuration du méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène. — L'action du soufre vers 210° en présence de benzoate d'éthyle comme solvant sur le méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène nous a permis d'isoler deux composés différents suivant la réaction :



l'un de ces composés fond à 107° , il répond à la formule brute $C_{12}H_{12}OS_3$, présente les propriétés des dithiole-thiones, ce produit est la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. Cette dithiole-thione a d'ailleurs été obtenue par Legrand (110) dans la sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propa-none-1. Les deux composés ne donnent aucune dépression du point de fusion par mélange et de plus leurs spectres infra-rouge sont identiques.

Le deuxième composé obtenu dans cette réaction de formule brute $C_{11}H_{10}S_3$ fond à $155,5^{\circ}$, nous l'avons déjà isolé dans la sulfuration du méthylallyl-2 méthyl-4 phénol. En effet il n'y a aucune dépression du point de fusion par mélange et identité de spectres infra-rouge. On peut envisager pour ce type de composé deux formules probables, une structure soit de dithio-coumarine, soit de dithio-chromone.

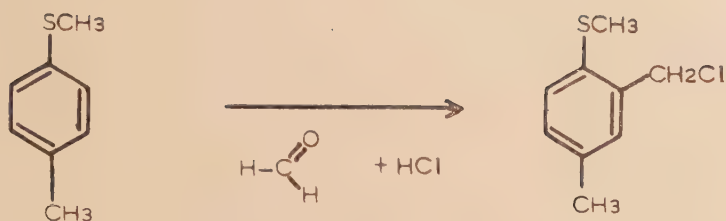


Après plusieurs vérifications, nous avons attribué à ce composé la structure de dithio-coumarine, en particulier pour celui isolé dans la réaction décrite plus haut, nous aurions obtenu la diméthyl-3,6 dithio-coumarine. Cette hypothèse est vérifiée par la synthèse et les remarques suivantes :

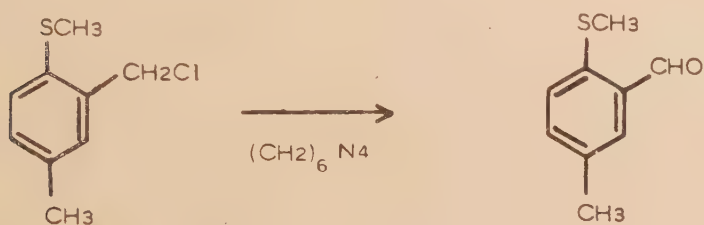
Synthèse à partir du p-méthyl-méthylthiobenzène de la diméthyl-3,6 dithio-coumarine. — D'après la littérature, il apparaît que seule la dithio-coumarine a déjà été préparée par Chmielewsky et Friedlaender (15) puis Simonis et Ellias (18) par synthèse à partir de l'acide mercapto-2 cinnamique ; elle se présente sous forme de prismes rouge-vin fondant à 104° .

Nous avons utilisé une méthode analogue pour préparer la diméthyl-3,6 dithio-coumarine.

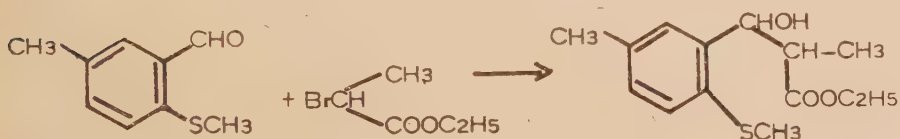
A partir du p-méthyl-méthylthiobenzène on obtient par chlorométhylation le chlorométhyl-1 méthyl-5 méthylthio-2 benzène.



La réaction de Sommelet (13) appliquée à ce dernier composé, nous a permis d'isoler le méthylthio-2 méthyl-5 benzaldéhyde.



Cet aldéhyde a déjà été préparé par Krollpfeiffer (71) qui l'obtient par condensation de l'acide cyanhydrique sur le p-méthyl-méthylthiobenzène en présence de chlorure d'aluminium. Il est à remarquer que la méthode employée par Büu-Hoï (93) pour l'obtention des méthyl-thio-benzaldéhydes substituées en ortho et para par un groupement méthyle (au moyen de l'éther chlorométhylque en solution acétique) ne nous a donné aucun résultat. Par action de l' α bromopropionate d'éthyle sur le méthylthio-2 méthyl-5 benzaldéhyde selon la méthode de Reformatsky, on a obtenu l'hydroxy-ester correspondant, suivant la réaction :



La saponification par la soude hydroalcoolique de cet hydroxy-ester effectuée selon les indications de Farmer (33) pour des composés analogues, nous a conduit à l'acide correspondant. Celui-ci traité par le chlorure de thionyle donne le chlorure d'acide qui se cyclise immédiatement en formant la diméthyl-3,6 thio-1 coumarine fondant vers 93° .



Enfin, l'action du pentasulfure de phosphore dans le xylène sur cette thio-coumarine conduit à la diméthyl-3,6 dithio-coumarine fondant à 155°,5.

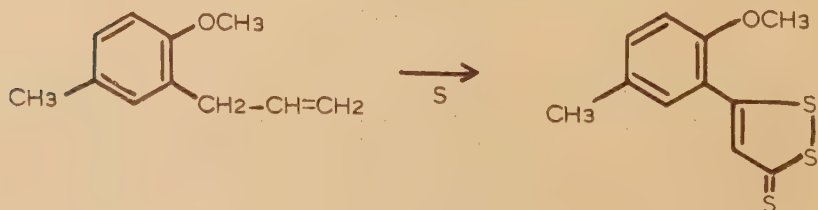


Il n'y a aucune dépression du point de fusion entre ce composé et celui obtenu dans la sulfuration du méthoxy-1' méthyl-allyl-2 méthyl-4 benzène, ce qui confirme la structure attribuée à ce type de produits.

Legrand (110) a également obtenu la même dithio-coumarine par sulfuration de la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-1 méthyl-2 propa-none-1.

La couleur rouge des produits obtenus est également en faveur de cette structure, puisque la dithio-coumarine se présente sous forme de prismes rouge-vin tandis qu'une solution benzénique de dithio-chromone est bleu-vert (26) (29).

Sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène. — Par sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène, nous avons seulement obtenu un composé fondant à 143°,5 qui est la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 :



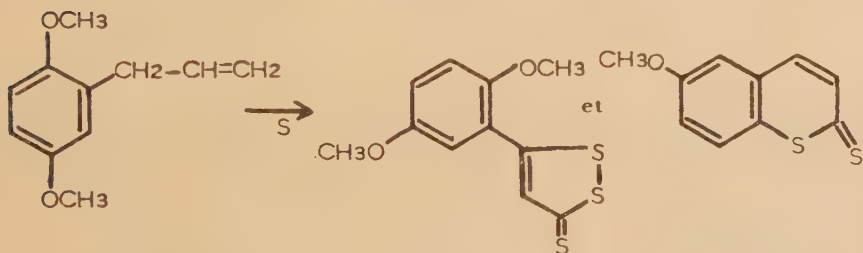
Sulfuration du méthoxy-1 méthylallyl-2-méthyl-6 benzène. — La sulfuration du méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-6 benzène, nous a permis d'isoler la diméthyl-3,8 dithio-coumarine qui fond à 166°.



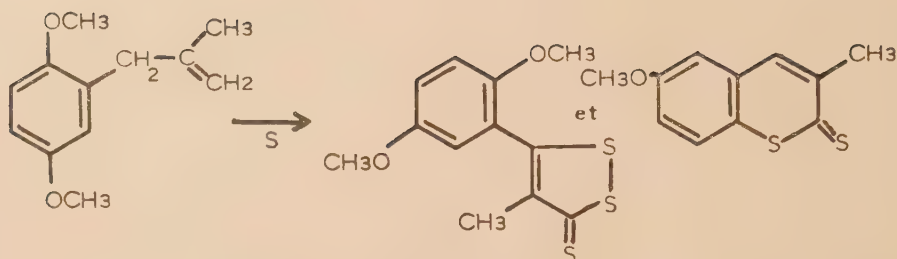
Sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 méthyl-6 benzène. — L'action du soufre sur ce composé en présence de benzoate d'éthyle comme solvant, nous a conduit à la méthyl-8 dithio-coumarine fondant à 138°.



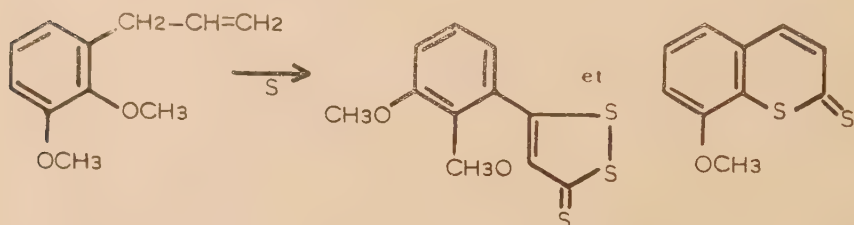
Sulfuration du diméthoxy-1,4 allyl-2 benzène. — L'action du soufre sur le diméthoxy-1,4 allyl-2 benzène nous a donné deux composés, l'un est la (diméthoxy-2',5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 121°, l'autre est la méthoxy-6 dithio-coumarine fondant à 128°,5.



Sulfuration du diméthoxy-1,4 méthylallyl-2 benzène. — L'action du soufre sur le diméthoxy-1,4 méthylallyl-2 benzène, conduit à la méthyl-3 méthoxy-6 dithio-coumarine fondant à 165° et à la (diméthoxy-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 92°.



Sulfuration du diméthoxy-1,2 allyl-3 benzène. — La sulfuration du diméthoxy-1,2 allyl-3 benzène nous a permis d'isoler deux composés, l'un est la (diméthoxy-2',3' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 119°, l'autre est la méthoxy-8 dithio-coumarine fondant à 161°.



Sulfuration du diméthoxy-1,2 méthylallyl-3 benzène. — L'action du soufre sur ce composé nous a donné la méthoxy-8 méthyl-3 dithio-coumarine fondant à 185°.

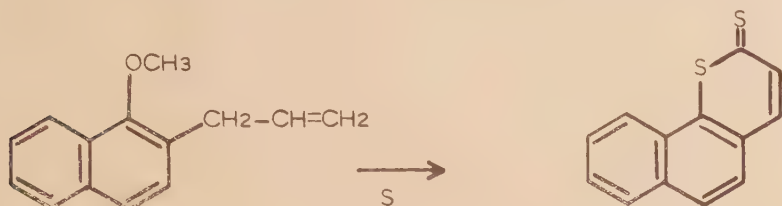
Nous avons d'ailleurs obtenu cette même dithio-coumarine dans la sulfuration du méthoxy-2 méthylallyl-6 phénol.



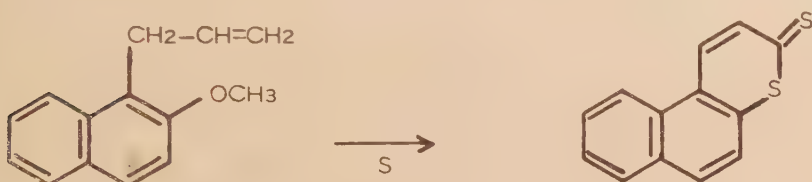
Sulfuration du méthoxy-2 allyl-3 benzoate de méthyle. — L'action du soufre sur le méthoxy-2 allyl-2 benzoate de méthyle, nous a permis d'isoler seulement la carbométhoxy-8 dithio-coumarine: F = 204°,5.



Sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 naphthalène. — La sulfuration du méthoxy-1 allyl-2 naphthalène nous a permis d'isoler un seul composé fondant à 183° qui est la benzo-7,8 dithio-coumarine :



Sulfuration du méthoxy-2 allyl-1 naphthalène. — L'action du soufre vers 210° sur le méthoxy-2 allyl-1 naphthalène conduit à la benzo-5,6 dithio-coumarine, de même que pour la précédente sulfuration, nous n'avons pu mettre en évidence de dithiole-thione.



PARTIE EXPERIMENTALE.

Méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène. — Ce composé a été préparé par méthylation au moyen du sulfate de méthyle du phénol correspondant. Pour cela, à une solution aqueuse contenant 1,5 mole de soude, 1 mole de méthylallyl-2 méthyl-4 phénol, on ajoute peu à peu 1,5 mole de sulfate de méthyle et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 3 heures. On extrait la couche organique surnageante au benzène, on lave à la soude diluée et à l'eau, sèche sur chlorure de calcium. Après concentration et distillation sous vide, on recueille le méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène qui bout vers 115° sous 13 mm.

$$n_D^{20} = 1,533$$

Sulfuration. — La sulfuration des éthers méthyliques des allyl-phénols a été effectuée d'après le mode opératoire suivant :

Mode opératoire C. — Dans un ballon à 3 cols muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, avec un dispositif pour absorber l'hydrogène sulfuré dégagé et d'une ampoule à brome, on place 25 g de soufre et 140 cm³ de benzoate d'éthyle. L'ensemble est amené à l'ébullition par chauffage au bain métallique. On ajoute alors goutte à goutte 27 g d'éther méthylique de l'allylphénol à sulfurer en une demie heure environ, on continue le chauffage à reflux pendant 1 heure et demie (temp. int. 215°). Après refroidissement on dilue avec

de l'éther et laisse reposer 12 heures, de façon à éliminer le soufre en excès. La solution est filtrée puis traitée selon la méthode indiquée pour le mode opératoire A. Le produit obtenu est purifié par cristallisation ou chromatographie suivant le cas envisagé.

Ainsi pour la sulfuration du méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène effectuée suivant le mode opératoire C, on obtient une masse cristalline qui est essorée. Après cristallisation dans le benzène et le cyclohexane, la diméthyl-3,6 dithio-coumarine se présente sous forme d'aiguilles rouges fondant à 155°,5.

<i>Analyse</i> $C_{11}H_{10}S_2$:	Calc. % :	C 64,03	H 4,89	S 31,08
	Tr. :	63,71	4,89	31,18

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

717 0,5	1029 2B	1250 3L
770 0,5	1061 8B	1273 3L
800 3B	1075 5B	1357 4L
810 3B	1085 2B	1450 1,5L
918 4L	1155 1L	1474 1L
946 1,5B	1176 1,5E	1542 3,5L
955 2B	1209 4L	1585 3L

Le résidu d'essorage de la masse cristalline est extrait par un mélange d'éther de pétrole et de benzène (5 %). Après chromatographie sur alumine on sépare en début d'élution une zone rouge qui par concentration donne quelques cristaux rouges fondant à 155°. On sépare ensuite une deuxième zone qui par concentration laisse déposer des plaquettes orange-rouge fondant vers 105°. Ces cristaux sont purifiés de nouveau par chromatographie sur alumine. On obtient ainsi après cristallisation dans l'alcool absolu la (méthoxy-2' méthyl-5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 107°.

Préparation et sulfuration de la diméthyl-3,6 thio-1 coumarine.

Méthylthio-1 méthyl-4 benzène. — Par méthylation du p-méthyl thiophénol au moyen du sulfate de méthyle, on obtient le méthylthio-1 méthyl-4 benzène sous forme d'un liquide incolore. Eb₁₅=90-92°.

Chlorométhyl-1 méthylthio-2 méthyl-5' benzène. — On sature d'acide chlorhydrique sec un mélange de 74 g d'acide chlorhydrique concentré, 18,5 g de formol du commerce (35 %) et 18 g de méthylthio-1 méthyl-4 benzène mis en suspension par agitation. On maintient la température vers 20° par refroidissement extérieur pendant toute la durée de la saturation qui demande environ 2 heures. On verse ensuite sur de la glace et on extrait la couche organique avec du chloroforme. Après rectification sous vide on retrouve 9 g de méthylthio-1 méthyl-4 benzène n'ayant pas réagi et 4 g de chlorométhyl-1 méthyl-5 méthylthio-2 benzène sous forme d'une huile légèrement jaunâtre qui distille vers 137° sous 6 mm. Le rendement est de 34 %.

Méthylthio-2 méthyl-5 benzaldéhyde. — D'après une méthode indiquée par Org. Synt. (79) pour une préparation analogue, on dissout 4 g de chlorométhyl-4 méthyl-5 méthylthio-2 benzène dans 40 cm³ d'acide acétique pur, puis on ajoute 5 g d'hexaméthylène tétramine dissoute dans un peu d'eau. On chauffe à reflux pendant 3 heures, puis on dilue avec un égal volume d'eau. Le chauffage est poursuivi pendant 1 heure, on ajoute alors 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à reflux 15 minutes. La couche organique est extraite au benzène, cette solution benzénique est lavée avec de l'eau, puis séchée sur chlorure de calcium. Après distillation sous vide, on obtient une huile passant vers 150° sous 10 $\frac{m}{m}$; Krollpfeiffer (71) indique 152° sous 12 $\frac{m}{m}$. Cet aldéhyde est purifié au moyen de sa combinaison bisulfite et on recueille ainsi 2 g de méthyl-5 méthylthio-2 benzaldéhyde.

Diméthyl-3,6 thio-1 coumarine. — 1 g de méthyl-5 méthylthio-2 benzaldéhyde et 4,5 d' α bromo-propionate d'éthyle sont dissous dans du benzène sec, exempt de thiophène. On ajoute 1,6 g de zinc en poudre, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau et séché à l'étuve. On agite et chauffe à reflux au bain de paraffine pendant 2 heures environ. Après refroidissement on décompose le produit de la réaction par de l'acide sulfurique dilué. La couche organique est extraite au benzène lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium, concentre et distille sous vide. On recueille ainsi une huile jaune visqueuse qui passe vers 170° sous 8 $\frac{m}{m}$.

On ajoute l'huile précédemment obtenue à une solution de potasse dans 20 cm³ d'eau, puis suffisamment d'alcool pour obtenir une solution homogène. Après repos à la température de la pièce pendant 48 heures, l'alcool est chassé sous vide au bain-marie maintenu vers 30°. La solution aqueuse est extraite à l'éther de façon à éliminer l'hydroxyester qui n'a pas réagi. On acidifie la couche aqueuse avec de l'acide sulfurique dilué et on extrait avec de l'éther. Cette solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, concentrée au bain-marie, puis sous vide de façon à obtenir un produit aussi sec que possible.

Le composé obtenu précédemment est traité par du chlorure de thionyle pur en présence de quelques gouttes de pyridine et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 1 heure et demie. Après avoir chassé l'excès de chlorure de thionyle sous vide, on reprend par l'eau et on extrait avec de l'éther. La couche éthérée est lavée à la soude diluée puis à l'eau pour éliminer l'acide qui n'a pas réagi. Cette solution séchée sur sulfate de sodium est concentrée. Le résidu est dissous dans un mélange benzène-éther de pétrole. Après chromatographie sur alumine, on obtient, par concentration des fractions de tête, des cristaux blanc-jaunâtre de diméthyl-3,6 thio-1 coumarine fondant vers 90-93°.

Diméthyl-3,6 dithio-coumarine. — Les cristaux précédemment obtenus sont dissous dans 80 cm³ de xylène, on ajoute 4 g de pentasulfure de phosphore et on chauffe à reflux pendant 45 minutes. On

reprend par du benzène, lave à la soude, à l'eau, sèche sur chlorure de calcium. Après filtration, le composé sulfuré est isolé par l'intermédiaire de son dérivé mercurique. Celui-ci est détruit selon la méthode habituelle.

La concentration de la solution benzénique fournit en faible quantité des cristaux rouges fondant vers 153° qui ne donnent aucune dépression du point de fusion avec le composé provenant de la sulfuration du méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 benzène.

Méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène. — Par méthylation au moyen de sulfate de méthyle du phénol correspondant selon le mode opératoire précédemment décrit. Nous avons obtenu le méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène comme un liquide bouillant vers 101° sous 13 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Sulfuration. — A 27 g de soufre et 150 cm^3 de benzoate d'éthyle porté à l'ébullition, on ajoute 30 g de méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène. Après traitement selon le mode opératoire C, on isole par concentration de la solution benzénique avec un rendement d'environ 7 % la dithiole-thione. Par cristallisation dans le benzène, celle-ci se présente sous forme de cristaux rouges fondant à $143,5^{\circ}$.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: Calc. % : C 51,93 H 3,96 S 37,82
Tr. : 51,99 52,05 4,11 3,99 38,17 38,12

Par chromatographie des eaux-mères de cristallisation nous n'avons pu mettre en évidence que la seule dithiole-thione fondant à $143,5^{\circ}$, il ne se forme pas dans cette réaction de dithio-coumarine.

Méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-6 benzène. — La méthylation au moyen du sulfate de méthyle du méthylallyl-2 méthyl-6 phénol nous a conduit à l'éther correspondant. $\text{Eb}_{13} = 101^{\circ}$.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. On isole ainsi 4 g de cristaux rouges. Après cristallisation dans le benzène et le cyclohexane la diméthyl-3,8 dithio-coumarine fond à 166° .

Nous n'avons pu dans ce cas, même par chromatographie, isoler un autre composé.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2$: Calc. % : C 64,03 H 4,89 S 31,08
Tr. : 64,47 5,09 30,80

Spectre d'absorption I.R. (cm^{-1}).

720 2E	1065 1L	1383 5B
780 3E	1087 5E	1471 6L
840 1L	1130 1L	1510 0,5
905 0,5	1177 1L	1560 2L
929 4L	1210 1,5L	1600 3L
1025 0,5	1260 3L	
1040 2L	1372 5B	

Méthoxy-1 allyl-2 méthyl-6 benzène. — Préparé comme les éthers méthyliques précédents par méthylation du phénol correspondant. On obtient ainsi une huile bouillant vers 95° sous 13 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (38).

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. Le produit obtenu est extrait par un mélange d'éther de pétrole et de benzène (5 %). Après chromatographie sur alumine de cette solution : l'élution est effectuée par de l'éther de pétrole additionné de 20 % de benzène, on recueille ainsi huit fractions. La concentration des fractions 5 et 6 permet d'obtenir la méthyl-8 dithio-coumarine qui après cristallisation dans le cyclohexane fond à 138°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8S_2$:	Calc. % :	C 62,46	H 4,19	S 33,35
	Tr. :	62,31 62,24	4,47 4,46	33,10

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

717 5E	1055 5B	1320 0,5
774 2L	1070 6B	1382 1L
825 4B	1120 0,5	1417 4L
837 2B	1154 9E	1470 3L
930 1B	1168 2L	1546 5L
945 2B	1229 3E	1595 4L
998 4L	1262 3E	

Diméthoxy-1,4 allyl-2 benzène. — Le mono éther méthylque de l'hydroquinone est préparé selon les indications de Robinson (27) par semi méthylation de l'hydroquinone au moyen du sulfate de méthyle. On obtient ainsi après distillation, $Eb_{14} = 136^\circ$, des cristaux fondant vers 54°. L'allyl-2 méthoxy-4 phénol est préparé d'après Mauthener (21) à partir de cet éther mono méthylque et du bromure d'allyle, $Eb_{11} = 147^\circ$.

Par méthylation au moyen du sulfate de méthyle de l'allyl-2 méthoxy-4 phénol (21) on obtient le diméthoxy-1,4 allyl-2 benzène comme un liquide bouillant vers 127° sous 14 $\frac{mm}{m}$.

Sulfuration. — Après traitement selon le mode opératoire C, on isole une huile qui est extraite par un mélange d'éther de pétrole et de benzène (10 %). Par repos, cette solution abandonne un solide qui, cristallisé dans un mélange benzène-cyclohexane, donne des aiguilles orangées, de (diméthoxy-2',5' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. $F = 121^\circ$.

<i>Analyse</i> $C_{11}H_{10}O_2S_3$:	Calc. % :	C 48,86	H 3,73
	Tr. :	48,96 48,79	4,09 3,85

La chromatographie sur alumine de la solution restante éther de pétrole-benzène fournit dans les fractions de tête une faible quantité de cristaux orangé-rouge donnant une nette dépression du point de fusion, avec les précédents. Par cristallisation dans du cyclohexane ceux-ci fondent à 128°,5 et correspondent à la méthoxy-6 dithio-coumarine.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8OS_2$:	Calc. % :	C 57,66	H 3,87
	Tr. :	57,43 57,99	4,30 4,23

Dans les fractions de queue de chromatographie, on isole à nouveau la dithiole-thione précédemment signalée.

Diméthoxy-1,4 méthyl-1-allyl-2 benzène. — L'éther méthylallylique du méthoxy-4 phénol est préparé selon le mode opératoire déjà décrit à partir du mono éther méthylique de l'hydroquinone et du chlorure de méthyl-2 allyle. On obtient après isomérisation par chauffage au bain métallique, jusqu'à ce que la température atteigne 270°, le méthyl-allyl-2 méthoxy-4 phénol qui distille vers 148° sous 13-14 $\frac{m}{m}$.

La méthylation est effectuée au moyen du sulfate de méthyle et on isole ainsi le diméthoxyl-1,4 méthylallyl-2 benzène qui distille vers 139° sous 13-14 $\frac{m}{m}$.

Sulfuration. — Après traitement selon le mode opératoire C, on sépare d'un produit visqueux (a) des cristaux qui sont purifiés par chromatographie. Pour cela on les dissout dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène (10 %), cette solution est chromatographiée sur alumine. Après élution par un mélange d'éther de pétrole et de benzène (25 %), on obtient par concentration des fractions médianes et cristallisation dans le cyclohexane, des cristaux rouges de méthyl-3 méthoxy-6 dithio-coumarine fondant à 165°.

<i>Analyse</i> $C_{11}H_{10}OS_2$:	Calc. % :	C 59,42	H 4,53
Tr. :		59,49 59,51	4,62 4,61

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

710 0,5	1070 4,5L	1385 4L
813 1,5L	1089 1,5E	1470 7L
832 2L	1140 1E	1510 1L
860 0,2	1208 4L	1547 3L
920 5E	1257 6L	1596 5B
967 3L	1280 4L	1607 4B
1027 1L	1360 5L	

Le produit visqueux (a) obtenu précédemment est extrait avec un mélange éther de pétrole-benzène. Cette solution est chromatographiée sur une colonne d'alumine de 2 m. Après élution par un mélange d'éther de pétrole de benzène (20 %), on effectue sept fractions qui permettent de séparer en tête la méthyl-3 méthoxy-6 dithio-coumarine et en queue la (diméthoxy-2',5' phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 qui cristallisée dans l'alcool absolu fond à 91-92°.

Diméthoxy-1,2 allyl-3 benzène. — A été préparé par méthylation au moyen du sulfate de méthyle de l'allyl-2 méthoxy-6 phénol (16), on obtient ainsi une huile bouillant à 118° sous 12 $\frac{m}{m}$.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. Le produit obtenu est dissout dans un mélange benzène-éther de pétrole. Après chromatographie sur alumine, on isole, par concentration des fractions de tête, des cristaux jaune-orangé de méthoxy-8 dithio-coumarine fondant à 161°.

<i>Analyse</i> $C_{10}H_8OS_2$:	Calc. % :	C 57,66	H 3,87
Tr. :		57,98 57,70	3,82 4,15

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

710 5E	1142 6E	1335 1L
774 7E	1173 1L	1410 7E
824 6E	1225 4B	1446 6L
874 1E	1234 3B	1536 7L
976 0,5	1255 8B	1584 4L
1009 5L	1263 9B	1736 0,5L
1104 7E	1314 0,2	

Dans les fractions de queue on isole des cristaux qui sont purifiés à nouveau par chromatographie sur alumine. On obtient ainsi, après cristallisation dans du cyclohexane, des plaquettes rouges de (diméthoxy-2',3' phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 119°.

<i>Analyse</i> C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S ₃ :	Calc. % :	C 48,86	H 3,73
Tr. :		49,20 48,63	3,71 3,89

Diméthoxy-1,2 méthylallyl-3 benzène. — Par méthylation au moyen du sulfate de méthyle du méthylallyl-2 méthoxy-6 phénol, on isole le diméthoxy-1,2 méthylallyl-3 benzène. Eb₁₄ = 126°.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. On isole ainsi, après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le cyclohexane, la méthoxy-8 méthyl-3 dithio-coumarine sous forme d'aiguilles orangées fondant à 185°.

<i>Analyse</i> C ₁₁ H ₁₀ OS ₂ :	Calc. % :	C 59,42	H 4,53
Tr. :		59,30 59,31	4,61 4,57

Méthoxy-2 allyl-3 benzoate de méthyle. — L'éther allylique du salicylate de méthyle est préparé selon la méthode de Claisen (12, 20). Après transposition par chauffage on obtient l'allyl-3 hydroxy-2 benzoate de méthyle. Eb₁₄ = 141°.

$$n_D^{18} = 1,539$$

La méthylation de ce composé au moyen du sulfate de méthyle conduit au méthoxy-2 allyl-3 benzoate de méthyle. Eb₁₄ = 140°.

$$n_D^{15} = 1,5317$$

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. On obtient des cristaux qui sont dissous dans un mélange benzène-éther de pétrole. Après chromatographie sur alumine, on isole, par concentration des fractions médianes, la carbométhoxy-8 dithio-coumarine qui fond à 204°,5.

<i>Analyse</i> C ₁₁ H ₈ O ₂ S ₂ :	Calc. % :	C 55,91	H 3,41	S 27,14
Tr. :		55,61 55,79	3,61 3,69	27,02

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

711 2L	1037 4B	1230 5E	1436 3B
756 4E	1041 4B	1245 4E	1544 4L
807 1E	1125 4B	1264 2B	1590 5L
849 3E	1146 8B	1286 10B	1627 1B
899 5E	1160 4,5B	1311 0,5L	1700 10B
939 1L	1189 3B	1410 1B	
990 6L	1206 5,5B	1424 4B	

Méthoxy-1 allyl-2 naphthalène. — Par méthylation au moyen du sulfate de méthyle de l'allyl-2 naphthol-1 précédemment préparé, on obtient le méthoxy-1 allyl-2 naphthalène. Eb₂ = 110°. Gowindachari et Pai (97) indiquent 150° sous 11 $\frac{mm}{m}$.

Sulfuration. — Effectuée selon le mode opératoire C. On obtient ainsi des cristaux qui sont successivement cristallisés dans un mélange benzène-cyclohexane, puis cyclohexane. La benzo-7,8 dithio-coumarine se présente sous forme d'aiguilles rouges fondant à 183°.

<i>Analyse</i> C ₁₃ H ₈ S ₂ :	Calc. % :	C 68,38	H 3,53
	Tr. :	68,07 68,35	3,86 3,91

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

663 2E	1007 7E	1165 2B	1416 2B
674 9E	1027 1L	1217 2B	1428 5B
744 9E	1052 5B	1226 4B	1494 3L
771 1E	1066 2B	1268 6E	1530 6E
790 5E	1135 8E	1305 1L	1574 4L
835 9E	1147 2B	1317 1L	1597 3E
865 3E	1157 5B	1391 4B	
930 4E			

Méthoxy-2 allyl-1 naphthalène. — La méthylation au moyen du sulfate de méthyle de l'allyl-1 naphthol-2 précédemment décrit, conduit au méthoxy-2 allyl-1 naphthalène qui bout à 171° sous 16 $\frac{mm}{m}$.

Sulfuration. — Cette sulfuration est effectuée selon le mode opératoire C. Après chromatographie sur alumine, on obtient dans les fractions médianes des cristaux de benzo-5,6 dithio-coumarine fondant à 143°.

<i>Analyse</i> C ₁₃ H ₈ S ₂ :	Calc. % :	C 68,38	H 3,53	S 28,09
	Tr. :	67,52 67,71	3,44 3,44	28,82

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

720 1L	867 1L	1145 3E	1382 6E
735 4L	885 1L	1173 0,5	1435 2E
767 4E	1023 4L	1207 1,5L	1533 2L
811 5B	1062 2E	1245 2L	1592 1,5L
820 4B	1128 4E	1315 0,5L	

CONCLUSION.

Nous venons de montrer que l'action du soufre sur divers éthers méthyliques de phénols o-allylés ou o-méthylallylés permet d'obtenir en plus de la dithiole-thione habituelle une dithio-coumarine ou du moins l'un de ces deux composés. Cette méthode en particulier permet l'obtention de dithio-coumarines qui jusqu'à présent étaient très difficilement accessibles. Nous remarquerons également que l'introduction d'un groupement méthyle sur la chaîne allylique modifie peu les résultats. Cependant les rendements obtenus par sulfuration de phénols ou de leurs éthers méthyliques substitués en ortho par un groupement méthyl-2 allyle sont supérieurs en général à ceux observés pour des composés analogues substitués par un groupement allyle.

RÉCAPITULATION DES PRODUITS ISOLÉS PAR SULFURATION D'ALLYLPHÉNOLS ET DE LEURS ÉTHERS MÉTHYLIQUES

PRODUIT DE DÉPART	COMPOSÉ ISOLÉ		
	Dithiole- thione	Thio-2 coumarine	Dithio- coumarine
— Allyl-2 méthoxy-6 phénol	199°,5		
— Méthylallyl-2 méthoxy-6 phénol	128°		185°
— Allyl-2 méthyl-4 phénol		159°,5	
— Méthylallyl-2 méthyl-4 phénol		156°	
— Méthylallyl-2 méthyl-5 phénol		186°	
— Allyl-2 méthyl-6 phénol		129°	
— Méthylallyl-2 méthyl-6 phénol		114°	
— Allyl-2 naphthol-1		165°,5	
— Allyl-1 naphthol-2		150°	
— Méthoxy-1 allyl-2 benzène	95°,5		
— Méthoxy-1 allyl-2 méthyl-4 benzène..	143°,5		
— Méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-4 ben- zène	107°		155°,5
— Méthoxy-1 allyl-2 méthyl-6 benzène..			138°
— Méthoxy-1 méthylallyl-2 méthyl-6 ben- zène			166°
— Diméthoxy-1,4 allyl-2 benzène	121°		128°,5
— Diméthoxy-1,4 méthylallyl-2 benzène.	92°		165°
— Diméthoxy-1,2 allyl-3 benzène	119°		161°
— Diméthoxy-1,2 méthylallyl-3 benzène.			185°
— Méthoxy-2 allyl-3 benzoate de méthyle			204°,5
— Méthoxy-1 allyl-2 naphthalène			183°
— Méthoxy-2 allyl-1 naphthalène			143°

CHAPITRE III

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES DITHIOLE-THIONES

PREMIÈRE PARTIE.

CONDENSATION DES DITHIOLE-THIONES SUR LES METHY- LENES ACTIFS.

Il est bien connu que la proximité d'un groupement carbonyle accroît la mobilité des atomes d'hydrogène d'un groupement méthylénique. C'est ainsi que dès 1880 Conrad (1) a montré qu'il est possible de condenser les aldéhydes ou les cétones sur le malonate d'éthyle suivant la réaction :

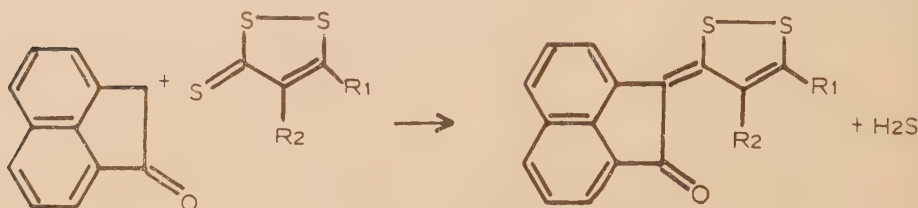


De nombreux composés tels que les β -cyano esters, les esters β -cétoniques, les β -dicétones, possèdent des méthylènes actifs. En particulier l'acénaphthénone appartient à ce groupe et son groupement méthylénique se montre particulièrement actif. Ainsi l'acénaphthénone, en milieu alcalin, se condense aisément sur l'aldéhyde benzoïque et sur elle-même pour donner dans ce dernier cas l'acénaphthylidène acénaphthénone fondant à 262° (7).



De même le nitrosobenzène réagit avec le carbone méthylénique de l'acénaphthénone pour former l'azométhine. D'après Büu-Hoï et Cagniant (46) cette condensation s'effectue en milieu alcoolique vers 40° et en présence de soude aqueuse comme catalyseur.

Ces résultats nous ont incité à essayer la condensation des dithiole-thiones sur les méthylènes actifs et en particulier sur l'acénaphthénone. Nous avons observé deux types de réaction possibles ; une condensation dite « normale » ainsi que le laissait prévoir la littérature, analogue à celle observée pour les cétones avec départ d'une molécule d'hydrogène sulfuré :



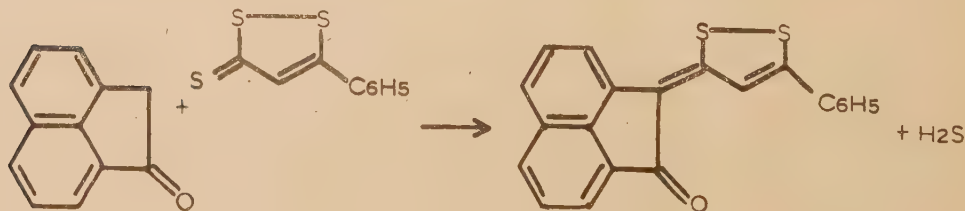
Cette condensation se produit lorsque la dithiole-thione est substituée en position 5 par un noyau benzénique ou thiophénique. Au contraire si le substituant est un radical aliphatique, un noyau benzénique ou thiophénique en position 4, on observe une autre possibilité de condensation, avec réarrangement et par suite formation d'une dithio-chromone, que nous étudierons ultérieurement.

Nous avons essayé également de généraliser cette réaction de condensation avec d'autres substances possédant un méthylène actif, tel que la thia-1 indanone-3. Nous avons pu isoler dans ce cas quelques composés correspondants à une condensation normale.

I. — Condensations normales des dithiole-thiones avec l'acénaphthénone.

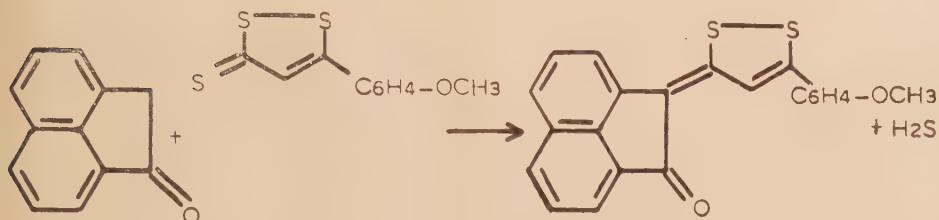
Ces condensations sont effectuées, soit en présence de soude aqueuse (B) ou soit par l'intermédiaire du dérivé iodométhylé de la dithiole-thione en milieu acétique (A).

Condensation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Nous avons obtenu par condensation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 avec l'acénaphthénone, l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 234°.

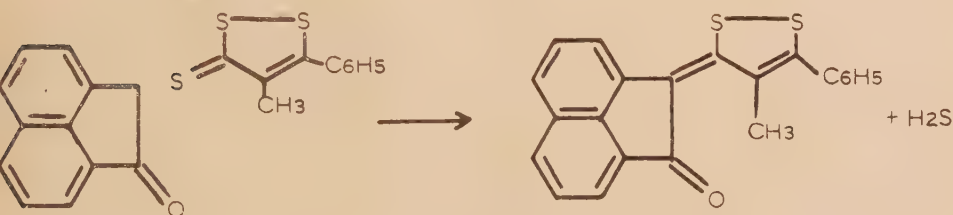


Condensation de la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

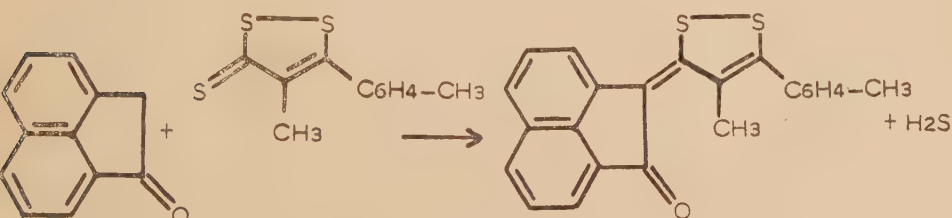
Par condensation de l'acénaphténone avec la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (56, 57, 60, 70) on obtient l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 216°,5.



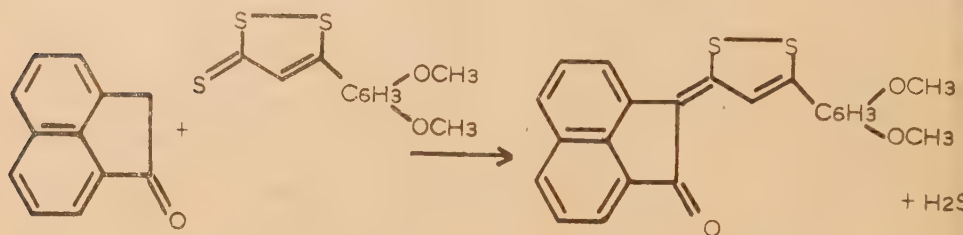
Condensation de la phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de l'acénaphténone avec la phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 (95, 111) par l'intermédiaire de son dérivé iodo-méthylé donne l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 fondant à 180°,5.



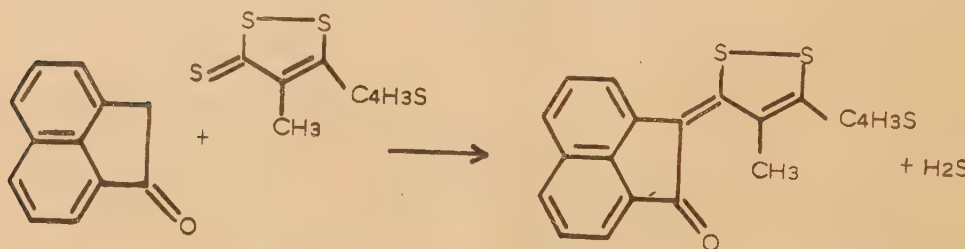
Condensation de la p-méthyl-phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Ce composé (95, 111) réagit sur l'iodure de méthyle en donnant un iodure de sulfonium fondant vers 150°. La condensation de l'acénaphténone sur ce dérivé donne l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 p-méthyl-phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 fondant à 224°.



Condensation de la diméthoxy-3',4' phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de cette dithiole-thione par l'intermédiaire de son dérivé iodo-méthylé donne l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 (diméthoxy-3',4' phényl)-5 dithiole-1,2 fondant à 206°.



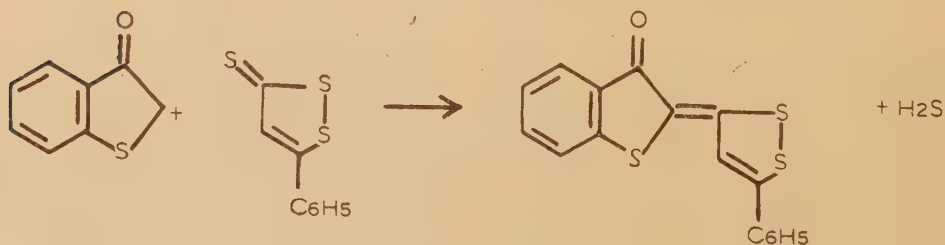
Condensation de la thiényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — On prépare le dérivé d'addition de cette dithiole-thione (98) avec l'iodeure de méthyle et l'on fait agir le composé ainsi formé sur l'acénaphténone dans les conditions habituelles. On isole l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 thiényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 fondant à 184°.



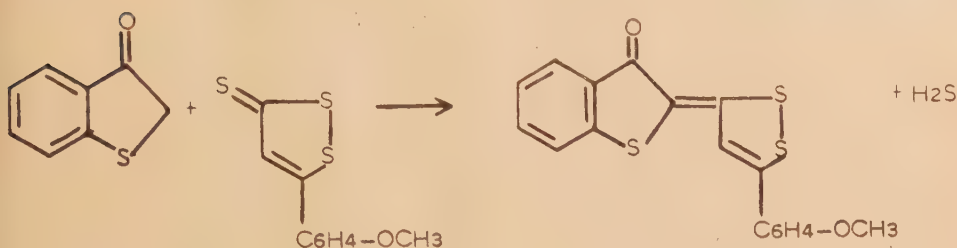
Condensation des dithiole-thiones avec la thia-1 indanone-3.

De même que l'acénaphténone, la thia-1 indanone-3 possède un méthylène actif, aussi nous avons essayé de condenser ce composé avec quelques dithiole-thiones. Dans ce cas nous avons observé une réaction de condensation analogue à la précédente, c'est-à-dire avec départ d'une molécule d'hydrogène sulfuré.

Condensation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de cette dithiole-thione avec la thia-1 indanone-3 donne l'oxo-3' thia-1' indanilidène-2':3 phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 178°.



Condensation de la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par condensation avec la thia-1 indanone-3, on obtient l'oxo-3' thia-1' indanilidène-2':3 p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 234°,5.



PARTIE EXPERIMENTALE.

Pour ces condensations nous avons utilisés les modes opératoires suivants :

Mode opératoire A. — IODURE DE MÉTHYLTHIO-DITHIOLYLTIUM. — A 1 g de dithiole-thione dissous dans 50 cm³ d'acétate de butyle, on ajoute 4 g d'iodure de méthyle. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 1 heure. Après repos de 12 heures, on essore les cristaux obtenus qui sont lavés à l'alcool et au benzène.

Condensation de l'iodure de méthylthio-dithiolylium sur l'acénaph-ténone. — 0,5 g de dérivé iodo-méthylé, 0,5 g d'acénaph-ténone sont dissous dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après addition de 50 cm³ de pyridine, on chauffe à reflux pendant une demi-heure. On concentre au bain-marie sous vide, de façon à éviter une élévation de température du mélange réactionnel, on laisse cristalliser par refroidissement. La purification du composé obtenu s'effectue selon une méthode appropriée à chaque cas.

Mode opératoire B. — On dissout dans 100 cm³ d'alcool 0,5 g de dithiole-thione et un poids égal d'acénaph-ténone. On ajoute vers 40°, 1 cm³ de soude à 10 % et on laisse reposer 12 heures. Les cristaux formés sont ensuite purifiés par cristallisation.

La phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 a été préparée par action du soufre vers 200° sur le propényl-benzène, ainsi que l'indiquent Böttcher et Lüttringhaus (60), Voronkov et ses collaborateurs (70). On obtient ainsi avec un rendement de 20 % la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 126°.

La condensation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 est effectuée selon les méthodes A ou B. On obtient après plusieurs cristallisations dans le benzène, des cristaux bruns d'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 234°.

Analyse C₂₁H₁₂OS₂ : Calc. % : C 73,22 H 3,51
Tr. : 73,39 73,13 3,87 3,77

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

637 3L	822 4E	1130 5E	1283 5B
670 0,5	874 2L	1146 1E	1417 4L
683 1,5E	891 0,5L	1172 2B	1431 1L
689 1,5E	918 0,5L	1185 2B	1443 2B
751 56	970 2L	1191 1B	1453 4B
759 6B	1028 1B	1220 1B	1484 3B
767 4B	1036 3B	1230 1,5B	1499 12B
780 4E	1074 1L	1236 2B	1608 6E
810 2E	1098 05	1269 4B	1627 4,5E

La condensation de la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 est effectuée selon la méthode B ; on obtient ainsi, après cristallisations successives dans un mélange benzène-alcool, des aiguilles rouges d'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 fondant à 216°,5.

Analyse C₂₂H₁₁O₂S₂ : Calc. % : C 70,56 H 3,77
Tr. : 70,25 H 3,96

La condensation de la phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 est effectuée selon la méthode A. On obtient, après cristallisations successives dans un mélange benzène-alcool, des cristaux rouges d'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2. F = 180°,5.

Analyse C₂₂H₁₄OS₂ : Calc. % : C 73,71 H 3,94
Tr. : 73,51 74,02 3,94 4,22

La condensation de la p-méthyl-phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 effectuée selon la méthode A permet d'isoler, après cristallisations successives dans le benzène, l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 p-méthyl-phényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2. F = 224°.

Analyse C₂₃H₁₀OS₂ : Calc. % : C 74,16 H 4,23 S 17,21
Tr. : 74,01 74,18 4,17 4,57 16,67 17,09

Diméthoxy-3',4' phényl-5 dithiole-1,2 thione. — Obtenue d'après Lozac'h (72) par sulfuration du diméthoxy-3,4 propényl-benzène.

La condensation est effectuée selon le mode opératoire A. Les cristaux obtenus sont dissous dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène (10 %). La chromatographie sur alumine de cette solution permet d'isoler, par concentration des fractions médianes, des aiguilles rouges d'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 (diméthoxy-3'',4'' phényl)-5 dithiole-1,2 fondant à 206°.

Analyse C₂₃H₁₀O₃S₂ : Calc. % : C 68,29 H 3,99
Tr. : 68,49 4,36

La condensation de la thiényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3, est effectuée selon la méthode A. On obtient ainsi, après cristallisations successives dans le benzène, puis dans l'alcool absolu l'oxo-2' acénaphtylidène-1':3 thiényl-5 méthyl-4 dithiole-1,2. F = 184°.

Analyse C₂₀H₁₂OS₂ : Calc. % : C 65,90 H 3,32
Tr. : 65,03 65,25 3,66 3,64

Condensation des dithiole-thiones avec la thia-1 indanone-3.

La thia-1 indanone-3 a été préparée d'après Hutchinson et Smiles (11).

La condensation de la *phényl-5 dithiole-1,2 thione-3* est effectuée selon le mode opératoire A. On obtient, après cristallisations successives dans le benzène, des aiguilles rouges fondant à 178°.

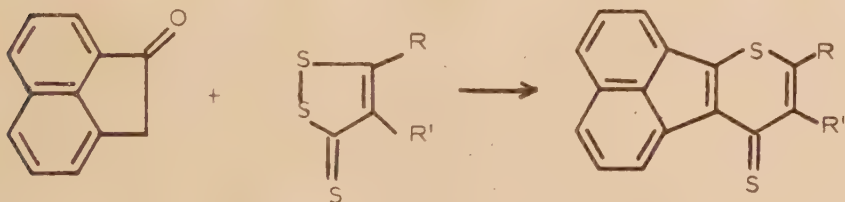
Analyse $C_{17}H_{10}OS_3$:	Calc. % :	C 62,54	H 3,09
	Tr. :	62,68 62,64	3,32 3,00

La condensation de la *p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3* a été effectuée selon le mode opératoire B. On obtient, après cristallisations dans le benzène, des cristaux rouges fondant à 234°,5.

Analyse $C_{17}H_{12}O_2S_3$:	Calc. % :	C 60,64	H 3,39
	Tr. :	60,30 60,35	3,57 3,65

II. — CONDENSATION DE L'ACENAPHTENONE AVEC REARRANGEMENT.

Nous venons d'étudier la condensation de l'acénaphthénone avec des dithiole-thiones substitués en 5 par un groupement phényle ou thiényle selon deux modes opératoires A et B. Si on essaye d'appliquer ces méthodes de condensation à des dithiole-thiones substituées soit en 4 par les mêmes groupements phényle ou thiényle, soit par un radical aliphatique tel que méthyle, on n'obtient aucun composé défini par le mode opératoire A, cependant en appliquant la méthode B, on observe la formation d'un composé qui ne contient plus l'oxygène de l'acénaphthénone et qui est vraisemblablement une dithio-pyrone suivant la réaction :



De cette façon on obtiendrait des périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrones diversement substituées ainsi que nous essayerons de le montrer au cours de cette étude.

Ce type de composé est très connu. En effet si la préparation et les propriétés des γ -pyrones ont fait l'objet de nombreux travaux par contre celles des dithio-pyrones ont été peu étudiées. Notons cependant les travaux de Arndt, Schönberg et de leurs collaborateurs (26, 29, 54, 69), ces auteurs signalent en particulier que les diméthyl et diphenyl-dithio γ -pyrones possèdent les propriétés suivantes :

- Formation de complexes peu solubles avec certains sels de métaux lourds tel que le chlorure mercurique.
- Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient l'oxime correspondante.

- Ces composés présentent en solution benzénique une coloration verte caractéristique.
- On peut oxyder le groupe thione en groupe carbonyle au moyen de diverses méthodes.

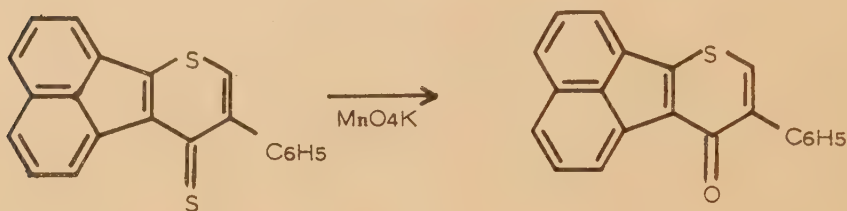
Les composés obtenus par condensation de l'acénaphthénone avec la p-méthyl-phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 ou la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 par exemple, ont bien les propriétés indiquées précédemment.

En effet on obtient facilement un dérivé d'addition avec le chlorure mercurique, d'une manière analogue à ceux préparés à partir des dithiole-thiones ; ce dérivé d'addition se présente sous forme d'une poudre microcristalline rouge.

Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, suivant un mode opératoire approprié, on obtient l'oxime correspondante.

D'autre part ces composés présentent en solution benzénique une couleur verte très caractéristique.

Nous avons obtenu également par oxydation permanganique le dérivé carbonylé correspondant. En effet en faisant agir le permanganate de potassium sur une solution acétonique du composé de condensation de l'acénaphthénone avec la phényl-4 dithiole-thione on observe la réaction :



La phényl-3 périnaphtylène-5,6 thio-1 pyrone-4 obtenue se présente sous forme de cristaux bruns très solubles dans le benzène. Nous noterons cependant que cette méthode d'oxydation est la seule qui nous ait permis d'isoler un composé défini, d'autres méthodes (54, 60, 69, 68) essayées ont été infructueuses.

Ces diverses réactions, obtention d'une oxime et remplacement d'un atome de soufre par l'oxygène montrent bien que cet atome de soufre fait partie d'un groupement thiocétonique.

Nous remarquerons également que le spectre d'absorption infra-rouge de la phényl-3 périnaphtylène-5,6 thio-1 pyrone-4 présente une forte bande d'absorption dans la région $1615-1630\text{ cm}^{-1}$; celle-ci est au contraire absente dans le cas de la dithio γ -pyrone correspondante. Cette bande d'absorption est due à la présence d'un groupement carbonyle et la fréquence trouvée correspond bien à celles que l'on attribue généralement aux thio-1 pyrones-4 (113).

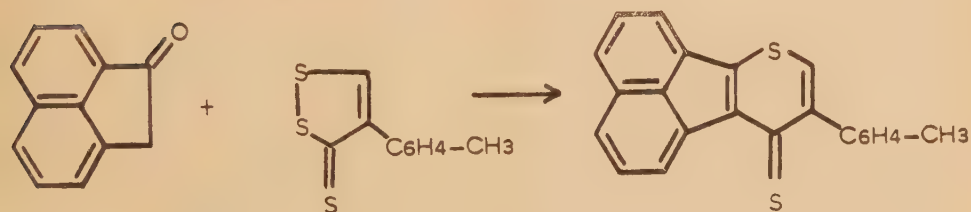
Afin d'obtenir quelques renseignements complémentaires sur la structure de ces composés de condensation, nous, avons essayé d'en effectuer la dégradation alcaline. Cette méthode ne paraît pas avoir été appliquée au cas des dithio γ -pyrones, elle a par contre donné des résultats intéressants avec les γ -pyrones. D'après Wittig (24) sous l'action de l'éthylate de sodium il y a ouverture du cycle oxygéné

et formation d'une cétone phénol. Dans un travail plus récent, D. Molho (108) a montré que par oxydation au moyen de l'eau oxygénée en milieu alcalin, des structures du type γ -pyrone sont dégradées et transformées en acides.

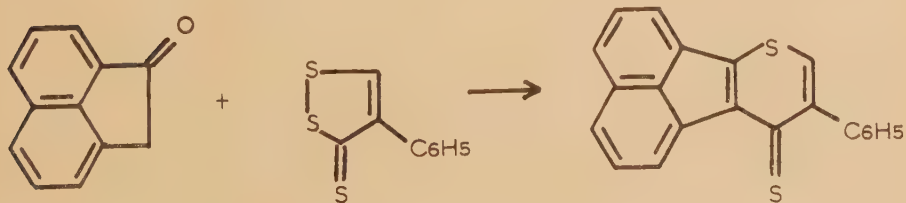
Nous avons appliqué ces méthodes au cas du composé de condensation de l'acénaphthénone avec la p-méthyl-phényl-4 dithiole-thione. Il nous a été impossible d'isoler par la méthode Wittig un composé intermédiaire mais d'après les indications de Molho (loc. cit.) on obtient l'anhydride naphthalique fondant à 270°. Il semble donc que ces composés se dégradent complètement en milieu alcalin jusqu'au stade acide.

Ces essais concernant la structure des composés obtenus par condensation des aryl-4 dithiole-thiones avec l'acénaphthénone confirment bien la formule de dithio γ -pyrone que nous leur attribuons. En particulier l'existence d'une fonction thione appartenant à un cycle γ -pyronique a été mise en évidence.

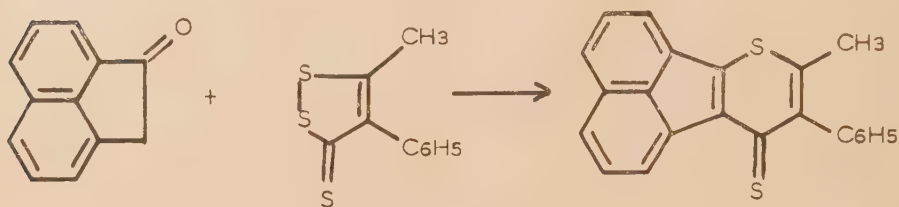
Condensation de la p-méthyl-phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de cette dithiole-thione avec l'acénaphthénone selon le mode opératoire B permet d'obtenir un composé de formule brute $C_{22}H_{14}S_2$ qui est la p-méthyl-phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 200°.



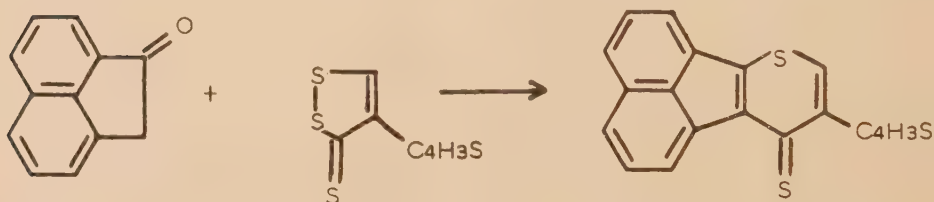
Condensation de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de cette dithiole-thione avec l'acénaphthénone conduit à la phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 214°.



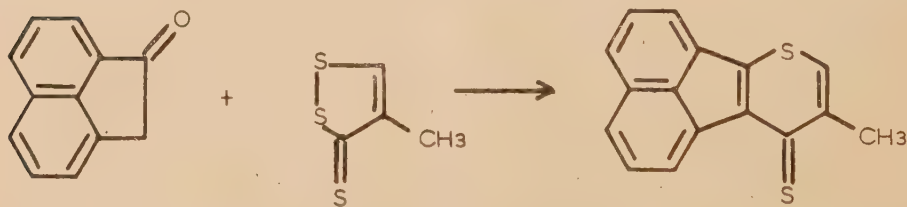
Condensation de la phényl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Par condensation de cette dithiole-thione (111) avec l'acénaphthénone on obtient la phényl-3 méthyl-2 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 250°.



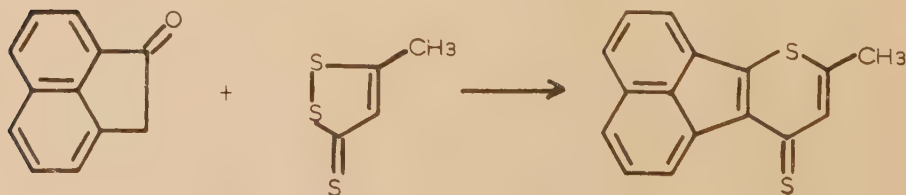
Condensation de la thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de cette dithiole-thione (98) avec l'acénaphthénone conduit à la thiényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 223°,5.



Condensation de la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 (95). — Par condensation avec l'acénaphthénone on obtient la méthyl-3 péninaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 206°.



Condensation de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — La condensation de la méthyl-5 dithiole-thione avec l'acénaphthénone conduit à la méthyl-2 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. F = 217°.



Remarques.

La condensation effectuée suivant les méthodes A ou B ne nous a donné aucun résultat dans le cas de la diphenyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 et de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3, ainsi que pour des dithiole-thiones à noyaux condensés, tel que les naphto-dithiole-thiones.

PARTIE EXPERIMENTALE.

p-méthyl-phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Préparée par sulfuration du *p*-cymène selon Fields (99).

Condensation. — Effectuée selon la méthode B. Après cristallisations successives dans le benzène, on isole la *p*-méthyl-phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone fondant à 200°.

Analyse $C_{22}H_{11}S_2$: Calc. % : C 77,15 H 4,12 S 18,73
Tr. : 77,18 4,25 18,86

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

718 4E	910 1,5E	1185 4E	1335 2B
765 9E	920 1E	1200 1L	1380 4B
805 2E	997 2E	1227 0,5B	1427 4L
810 3B	1015 3E	1237 0,5B	1500 2E
818 6E	1026 2E	1275 0,5L	1513 1L
843 4E	1050 1L	1304 6E	1547 3L
898 0,5	1117 8L	1320 6E	

Oxime de la méthyl-phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone. — Cette oxime a été obtenue d'après les indications de Gulati et Ray (36). 900 mg de composé de condensation sont dissous dans 9 cm³ de pyridine, on ajoute 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 4,5 cm³ d'eau. Après chauffage, à reflux pendant 4 heures, on acidifie par l'acide acétique dilué. Le précipité obtenu est cristallisé dans le benzène, on isole ainsi l'oxime de la *p*-méthyl-phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ -pyrone fondant à 237°.

Analyse $C_{22}H_{15}ONS$: Calc. % : C 77,39 H 4,43 N 4,10 S 9,39
Tr. : 77,83 77,92 4,39 4,38 3,85 8,89

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

653 1L	825 1B	1025 0,3	1435 3L
690 0,5L	855 1L	1035 0,2	1510 2L
700 0,5L	890 2E	1100 1L	1615 0,3L
722 1L	934 1,5L	1120 2L	1745 0,5L
765 5E	967 6B	1187 1E	
815 7E	972 6B	1380 4L	

Essai de dégradation alcaline. — A 1 g de composé de condensation dissous dans une quantité suffisante de butanol, on ajoute 10 g de potasse dissoute dans le même solvant. On ajoute ensuite goutte à goutte 20 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette solution est diluée avec 200 cm³ d'eau distillée, on acidifie par l'acide chlorhydrique. La couche organique est décantée puis concentrée. On reprend par de l'éther, lave à l'eau, sèche et concentre. On obtient ainsi après cristallisation dans le benzène des cristaux blanc-jaunâtre fondant à 270°.

Analyse C₁₂H₆O₃ : Calc. % : C 72,73 H 3,05
Tr. : 72,06 72,04 3,01 3,01

la littérature (14) indique 271-272° pour l'anhydride naphthalique l'analyse confirme également cette identité.

Phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Préparée par sulfuration de l'isopropényl-benzène (60, 70).

Condensation. — Effectuée selon le mode opératoire B. Après cristallisations dans le benzène et le butanol, on obtient des micro cristaux jaune-verdâtre fondant à 214°.

Analyse C₂₁H₁₂S₂ : Calc. % : C 76,79 H 3,68
Tr. : 76,67 76,52 3,98 3,85

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

700 4L	964 1E	1180 0,5	1445 1B
757 6E	995 2E	1197 5E	1482 4B
767 12E	1013 6E	1235 6E	1532 3L
820 10E	1030 5E	1277 4B	1573 0,2L
845 5L	1047 4E	1297 8B	1595 0,5L
897 3L	1103 7E	1318 8B	
937 1L	1116 9E	1425 5E	

Oxidation permanganique de la phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ-pyrone. — 250 mg de phényl-3 périnaphtylène-5,6 dithio γ-pyrone sont dissous dans 120 cm³ d'acétone. A cette solution on ajoute 500 mg de permanganate de potassium finement broyé, on agite et chauffe à reflux quelques minutes au bain-marie. La solution est filtrée puis concentrée, on reprend le résidu par du benzène et on filtre de façon à éliminer complètement le bioxyde de manganèse formé. La solution benzénique est filtrée de nouveau sur une couche d'alumine pour chromatographie d'environ 10 cm d'épaisseur. On obtient ainsi après concentration et cristallisations dans le cyclohexane, la phényl-3 périnaphtylène-5,6 thio-1 pyrone-4, sous forme d'aiguilles brunes fondant à 179°.

Analyse C₂₁H₁₂OS : Calc. % : C 80,74 H 3,87 S 10,27
Tr. : 80,49 80,42 4,14 4,04 10,71 10,54

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

670 1E	820 7E	1230 0,2L	1615 7B
692 5E	850 0,3L	1310 2L	1630 6B
700 3E	950 1E	1350 2L	1700 02,L
715 1L	1000 0,2	1435 4,5B	1750 1,5L
767 7E	1037 1L	1490 5B	2330 2L
770 6E	1113 1,5E	1515 0,3L	
790 1E	1160 0,2	1545 0,2L	
805 0,2	1205 0,3L	1565 0,2L	

La condensation de la phényl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 est effectuée selon le mode opératoire B. Après cristallisations successives dans le benzène, on obtient des fins cristaux jaune-verdâtre fondant à 250°.

<i>Analyse</i> C ₂₂ H ₁₄ S ₂ : Calc. % :	C 77,15	H 4,12	S 18,73
Tr. :	77,01 76,98	4,28 4,41	18,47 18,57

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

646 1L	961 7E	1174 6B	1424 6E
696 4E	998 4E	1182 7B	1445 2B
752 0,5	1018 0,2	1233 2L	1464 5B
768 6E	1034 0,2	1262 5L	1483 4B
776 6E	1050 0,2	1279 0,2	1506 2B
827 9E	1070 2L	1295 7E	1593 1L
844 2L	1138 2E	1322 0,5B	1739 0,5L
905 1L	1158 2B	1329 0,5B	

La condensation de la thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3 est effectuée selon le mode opératoire B. Après cristallisation dans le benzène, puis dans l'acétone on obtient des micro-cristaux jaune-verdâtre fondant à 223°,5.

<i>Analyse</i> C ₁₆ H ₁₀ S ₃ : Calc. % :	C 68,23	H 3,01
Tr. :	68,02 67,85	3,24 3,11

Condensation de la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. — Selon le mode opératoire B, on obtient après cristallisation dans le benzène des cristaux jaune-verdâtre fondant à 206°.

<i>Analyse</i> C ₁₆ H ₁₀ S ₂ : Calc. % :	C 72,14	H 3,78	S 24,08
Tr. :	72,69	3,81	23,55

Spectre d'absorption I.R. (cm⁻¹).

761 4E	1070 5L	1326 5B
777 0,5	1110 0,5	1425 2E
820 4E	1184 4L	1450 5B
898 1E	1210 0,5L	1550 2L
1017 3L	1227 0,3	
1034 1L	1316 5B	

Condensation de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. — Effectuée selon le mode opératoire B. On obtient après cristallisations successives dans le benzène des cristaux brun-vert fondant à 217°.

Analyse $C_{10}H_{10}S_2$: Calc. % : C 72,14 H 3,78
Tr. : 71,80 71,83 3,91 3,94

CONCLUSION.

L'étude de la condensation des dithiole-thiones avec l'acénaphténone montre que deux types de réaction sont possibles : une condensation dite « normale » avec départ d'hydrogène sulfuré lorsque la dithiole-thione est substituée en 5 par un noyau benzénique ou thiophénique. Une condensation avec réarrangement qui donne naissance à des composés du type dithio γ -pyrone lorsque le substituant en 4 est un radical phényle ou thiényle. Si celui-ci est un groupement aliphatique tel que méthyle en 4 ou en 5 il semble que la condensation avec réarrangement soit la seule possible. En effet, nous n'avons pu obtenir même avec la méthyl-5 dithiole-thione un composé correspondant à la condensation normale.

Nous résumons dans un tableau les résultats expérimentaux obtenus dans la condensation des dithiole-thiones avec l'acénaphténone.

Nature des substituants dans la dithiole-1,2 thione-3 de départ		Condensation normale	Condensation avec réarrangement
R (en 4)	R (en 5)		
H	C_6H_5	F = 234°	
CH_3	C_6H_5	F = 180°,5	
H	$C_6H_4OCH_3$	F = 216°,5	
CH_3	thiényl	F = 184°	
CH_3	$C_6H_4CH_3$	F = 224°	
H	$C_6H_5(OCH_3)_2$	F = 206°	
C_6H_5	H		F = 214°
$C_6H_4CH_3$	H		F = 200°
C_6H_5	CH_3		F = 250°
thiényl	H		F = 223°,5
CH_3	H		F = 206°
H	CH_3		F = 217°

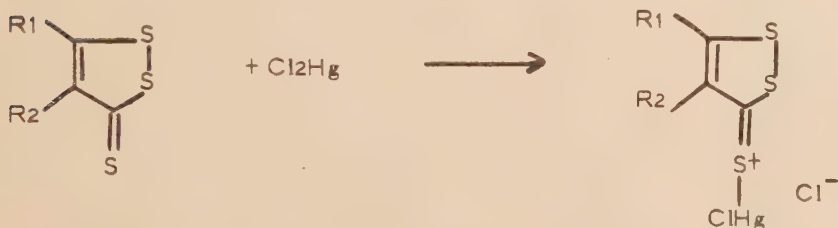
DÉRIVÉS D'ADDITION DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 AVEC LES CHLORURES DE THIONYLE ET DE SULFURYLE.

Il est connu depuis assez longtemps que certains halogénures de métaux lourds forment avec les composés sulfurés des dérivés d'addition, peu solubles dans les solvants organiques. Ceux-ci ont d'ailleurs été utilisés pour isoler les composés sulfurés du pétrole (5, 31). On peut représenter la réaction par le schéma suivant, le soufre fonctionnant comme donneur d'électrons :



Les thiocétones donnent également cette réaction (34). Les dithiole-thiones qui appartiennent à ces types de composés fournissent des dérivés d'addition avec de nombreux halogénures tel que les chlorures d'or, d'argent, de mercure, d'antimoine, d'étain, de zinc, de cadmium, de cuivre, de bismuth, de fer, de platine et de palladium (60, 72, 59, 92, 70).

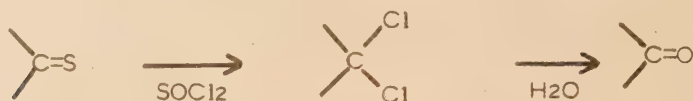
Cette réaction dans le cas des dérivés d'addition obtenus avec le chlorure mercurique peut être représentée de la façon suivante :



La liaison s'effectue probablement par l'intermédiaire de la fonction thione. En effet les dithiole-ones ne donnent pas, dans ces conditions, de dérivé d'addition.

Nous avons dans ce domaine signalé déjà quelques résultats (92), notre étude avait pour but de compléter celle entreprise par de précédents auteurs. Nous avons voulu étendre cette réaction, aussi nous montrerons dans cette partie que les dithiole-thiones forment des dérivés d'addition avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle. Il ne semble pas que cette réaction ait été signalée jusqu'à présent dans la littérature. Cependant il faut mentionner les travaux de Schönberg et Asker (54) à propos des thiocétones. Ces auteurs citent

l'action du chlorure de thionyle sur ces composés comme moyen d'obtenir le dérivé carbonylé correspondant. D'après eux on aurait le processus réactionnel suivant :



Les essais ont été effectués avec la thiobenzophénone, la p-p'-diméthoxy-thio-benzophénone et la xanthione. Nous n'avons pas observé dans le cas des dithiole-thiones une telle réaction. Un essai effectué à partir de la p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 dans les conditions indiquées par Schönberg ne nous a pas permis d'isoler la dithiole-one correspondante, après hydrolyse on retrouve seulement la dithiole-thione de départ.

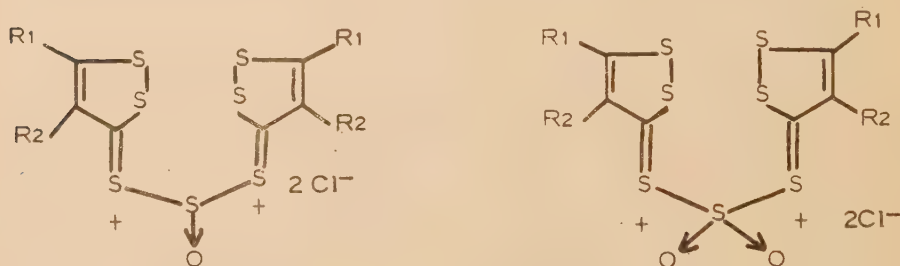
Au contraire nous montrerons par quelle méthode nous avons isolé les dérivés d'addition des dithiole-thiones avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle. Nous déterminerons dans chaque cas la proportion de dithiole-thione qui s'unit au chlorure d'acide.

En effet en versant une solution benzénique de dithiole-thione dans une solution benzénique de chlorure de thionyle ou de sulfuryle, on obtient en général un précipité jaune qui répond à la formule :



ou R est en général un radical aromatique.

L'analogie de ces dérivés d'addition avec ceux obtenus avec les halogénures métalliques et le fait d'obtenir la même proportion moléculaire avec le chlorure de thionyle comme avec le chlorure de sulfuryle permet d'attribuer à ces composés des formules telles que :



Ce type de formule où la liaison s'effectue par l'intermédiaire de la fonction thione a déjà été signalé par Lozac'h et Gaudin dans le cas des dérivés d'addition des dithiole-thiones avec les halogènes (59).

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les dérivés d'addition des dithiole-thiones avec le chlorure de thionyle ou le chlorure de sulfuryle sont obtenus par la méthode suivante :

Mode opératoire. — 1 g de dithiole-thione est dissous dans du benzène exempt de thiophène et séché sur l'anhydride phosphorique. Cette solution est versée dans un égal volume de benzène, contenant

le chlorure de thionyle, purifié par distillation-sur huile de lin, ou le chlorure de sulfuryle. Il est important de verser lentement et en agitant la solution de dithiole-thione dans celle du chlorure d'acide. En effet l'inverse donne un composé qui entraîne dans sa précipitation, par addition physique probablement, un excès variable de dithiole-thione que l'on arrive difficilement à enlever par lavage au benzène, d'où une teneur plus faible en chlore.

Par la méthode indiquée plus haut, on obtient le dérivé d'addition sous forme d'un précipité jaune qui est essoré sur verre fritté, puis séché, d'abord sur filtre par un courant d'air sec et finalement sous vide.

Ces composés sont assez instables, ils sont très sensibles à l'humidité et abandonnés à l'air ambiant leur teneur en chlore diminue. Par ébullition de ces dérivés d'addition avec de l'eau distillée, on régénère la dithiole-thione de départ.

Nous indiquons dans un tableau les différents composés préparés, avec la teneur en chlore correspondante, déterminée par la méthode de Baubigny et Chavanne (8). En raison de l'instabilité de ces dérivés d'addition, il nous a été impossible de les recristalliser, aussi les analyses présentent-elles des divergences notables par rapport aux résultats théoriques.

Dérivés du chlorure de thionyle : $2 [R-C_6HS_3]$, $SOCl_2$

Substituant R de la dithiole-thione	Cl % calculé	Cl % trouvé
Phényl-4	13,14	14,2
Phényl-5	13,14	11,7
Méthoxy-4' phényl-5	11,82	11,7
Diméthoxy-3',4' phényl-5	10,75	10,3
Hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5	11,2	11,6

Dérivés du chlorure de sulfuryle : $2 [R-C_6HS_3]$, SO_2Cl_2

Substituant R de la dithiole-thione	Cl % calculé	Cl % trouvé
Phényl-4	12,66	12,0
Phényl-5	12,66	11,6
Méthoxy-4' phényl-5	11,51	11,4
Diméthoxy-3',4' phényl-5	10,49	10,4
Hydroxy-4' méthoxy-3' phényl-5	10,95	11,1

CONCLUSION.

Cette étude montre bien l'existence des dérivés d'addition formés par l'union de deux molécules de dithiole-thiones avec une molécule de chlorure de thionyle ou de sulfuryle. Cette proportion semble invariable quelle que soit la nature du radical benzénique ou phénolique fixé sur le cycle dithiolique.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis d'étendre la réaction de sulfuration à divers groupements propényliques et particulièrement d'étudier la sulfuration des méthylcyclènes ; les dithiole-thiones correspondantes ont été isolées et leurs structures précisées.

Nous avons dans le deuxième chapitre de notre thèse étudié l'action du soufre sur les o-allylphénols et leurs éthers méthyliques. Ce travail s'est montré particulièrement intéressant puisque nous avons obtenu en plus des dithiole-thiones, des thio-2 et dithio-coumarines. Ces dithio-coumarines, dont la structure a été vérifiée par synthèse, étaient jusqu'à présent difficilement accessibles.

Nous nous sommes attaché ensuite à étudier quelques propriétés des dithiole-thiones. D'abord la possibilité de les condenser sur des composés possédant un méthylène actif tel que l'acénaphthénone ; nous avons mis en évidence en plus de la réaction normale de condensation, la formation de thi-innes thiones-4 à noyaux condensés. Dans la dernière partie de ce travail nous nous sommes attaché à compléter l'étude des dérivés d'addition des dithiole-thiones. En particulier il a été possible d'obtenir des dérivés d'addition avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle ; la proportion apparaît constamment égale à une molécule de chlorure d'acide pour deux molécules de dithiole-thione.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de M. le Doyen LOZAC'H. Je ne voudrais pas terminer sans lui exprimer ma sincère reconnaissance pour m'avoir guidé depuis mes débuts dans la recherche scientifique. Sa grande compétence dans le domaine de mes recherches et son érudition m'ont apporté une aide des plus précieuses.

Je tiens également à remercier MM. GRAFF et VIALLE, Maîtres de Conférences, pour leurs judicieux conseils.

J'exprime aussi ma gratitude à mes Collègues MM. LEGRAND et TESTE pour les produits qu'ils ont bien voulu mettre à ma disposition.

Je remercie également M^{lle} GUILLOUZO qui a effectué les spectres d'absorption infra-rouge cités dans cette thèse.

Spectres d'absorption infra-rouge.

Les spectres d'absorption infra-rouge sont effectués par dispersion de la substance dans le nujol ; les absorptions sont mesurées à l'aide d'un spectomètre Perkin Elmer S 21.

Abréviations utilisées :

L raie large.

E raie étroite.

B bande.

Le nombre qui précède la lettre indique approximativement l'intensité relative de la raie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CONRAD, *Ann. Chem.*, 1880, **204**, 127.
- (2) P. BÜESSNECK, *Ber.*, 1883, **16**, 1546.
- (3) G. A. BARBAGLIA, *Ber.*, 1884, **17**, 2654.
- (4) F. TIEMANN, *Ber.*, 1886, **19**, 1661.
- (5) Ch. F. MABERY et A. W. SMITH, *Ber.*, 1889, **22**, 3303.
- (6) E. BAUMANN et E. FROMM, *Ber.*, 1895, **28**, 893.
- (7) C. CRAEBE, J. JEQUIER, *Ann. Chem.*, 1896, **290**, 195.
- (8) H. BAUBIGNY et G. CHAVANNE, *C. R. Acad. Sci.*, 1904, **138**, 85.
- (9) BADISCHE Anilin, *Chem. Zbl.*, 1911, **1**, 359.
- (10) L. CLAISEN, *Ber.*, 1912, **45**, 3157.
- (11) A. M. HUTCHINSON et S. SMILES, *J. Chem. Soc.*, 1912, p. 573.
- (12) L. CLAISEN, O. EISLEB, *Ann. Chem.*, 1913, **401**, 57.
- (13) M. SOMMELET, *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **157**, 852.
- (14) M. FREUND, K. FLEISCHER, *Ann. Chem.*, 1913, **399**, 211.
- (15) Ch. CHMELEWSKI et P. FRIEDLANDER, *Ber.*, 1913, **46**, 1906.
- (16) J. KUROSAWA, *Ber.*, 1915, **48**, 1604.
- (17) A. MANESSIER, *Gazz. Chim. Ital.*, 1915, **46-1**, 234.
- (18) H. SIMONIS et A. ELLIAS, *Ber.*, 1916, **49**, 765.
- (19) W. FRIEDMANN, *Ber.*, 1916, **49**, 1344, 1551.
- (20) R. ADAMS et R. E. RINDFUSZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, p. 664.
- (21) F. MAUTHNER, *J. Pr. Chem.*, 1921, [2], **102**, 41.
- (22) A. MANSEAU, *Bull. Trav. Pharm. Bordeaux*, 1922, **60**, 115.
- (23) H. P. KAUFMANN, H. ZOBEL, *Ber.*, 1922, **55**, 1504.
- (24) G. WITTIG, *Ber.*, 1924, **57**, 88.
- (25) T. J. THOMSON et R. H. EDEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, p. 2559.
- (26) F. ARNDT, P. NACHTWEY, J. PUSCH, *Ber.*, 1925, **58**, 1644.
- (27) R. ROBINSON, J. C. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 393.
- (28) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, p. 933.
- (29) A. SCHONBERG, O. SCHUTZ et S. NICKEL, *Ber.*, 1928, **61**, 1382.
- (30) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, p. 75.
- (31) Mc KITTRICK, *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 585.
- (32) I. G. FARBEN, Industrie, Brevet Français n° 695.477 demandé le 12-5-1930.
- (33) E. H. FARMER, G. B. HOSE, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 964.
- (34) B. W. BOST et B. O. COSBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, p. 1404.
- (35) Q. R. BARTZ, R. F. MILLER, R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, p. 371.
- (36) K. C. GULATI et J. N. RAY, *Current Sci.*, 1936, **5**, 75.
- (37) Ch. D. HURD et L. SCHMERLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, p. 107.
- (38) P. HILL et W. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 260.

Vu :

Le Président du Jury,

N. LOZAC'H.

Vu :

Le Doyen,

N. LOZAC'H.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 25 Mai 1957.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. DAURE.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 20 FÉVRIER 1959
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE CAENNAISE
———— IMCA ————
16, RUE FROIDE, CAEN

DÉPOT LÉGAL N° 506
1^{er} TRIMESTRE 1959

IMCA — ÉDITEUR, CAEN
N° 450

